
par

1999

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555415_0005

THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE DIFFUSION DANS LE VANADIUM

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

par

Jean-Pierre HAEUSSLER

soutenue le 3 Avril 1973, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Professeur R. FAIVRE Président

Messieurs les Professeurs B. ROQUES

A. VIGNES

M. GANTOIS

Monsieur F. ROUX

} Examineurs

1973

"La quatrième planète était celle du businessman ..."

Antoine de SAINT-EXUPERY - "Le Petit Prince"

Avant - Propos

-o0o-

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie Métallurgique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur A. VIGNES, actuellement Directeur du Centre des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, en exécution du contrat n° 13/68 passé par la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

Nous exprimons notre reconnaissance la plus vive à Monsieur A. VIGNES, grâce à qui nous avons connu d'importantes satisfactions dans notre travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur R. FAIVRE, Directeur du Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, pour l'intérêt qu'il nous a témoigné en nous faisant l'honneur de présider notre Jury.

Monsieur B. ROQUES, Professeur à l'Université de Nancy I, trouvera, ici, toute notre gratitude. En acceptant de participer à notre Jury, il nous a montré l'attention particulière qu'il portait à l'égard de nos méthodes.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur M. GANTOIS, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, Directeur du Laboratoire de Génie Métallurgique, pour l'encourageante confiance qu'il nous a témoignée en nous permet-

tant de poursuivre nos travaux dans son Laboratoire.

Nous remercions également Monsieur F. ROUX, Maître-Assistant à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, d'avoir bien voulu participer à notre Jury. Son souci de nous faire acquérir des méthodes de raisonnement rigoureuses nous a été précieux jusqu'à la rédaction finale de cette étude.

Nous n'oublierons pas les fructueux échanges que nous avons eus avec Messieurs D. ABLITZER et J. RUSTE, Assistants à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy. Ces échanges, et l'excellent esprit d'équipe avec mes camarades Techniciens du Laboratoire, ont contribué à mener à bien ce travail.

Enfin, nous exprimons notre vive reconnaissance à Madame LEHMANN pour la compétence avec laquelle elle a préparé l'impression de ce mémoire.

* *

*

Table des Matières

-o0o-

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : AUTODIFFUSION et HETERODIFFUSION	5
I-1. Introduction	5
I-2. Autodiffusion des métaux de structure cubique centrée	6
I-2.1. Comportement habituel des métaux cubiques centrés ..	6
I-2.1.1. Loi d'Arrhénius	6
I-2.1.2. Facteur de fréquence	6
I-2.1.3. Energie d'activation de la diffusion	7
I-2.1.4. Autodiffusion du Cr, Nb, Mo, Ta, W	7
I-2.1.5. Conclusion	13
I-2.2. Comportement anormal de certains métaux de structure cubique centrée	13
I-2.2.1. Loi d'Arrhénius et relations empiriques ...	13
I-2.2.2. Autodiffusion du zirconium β et du titane β	16
I-2.2.3. Autodiffusion de l'uranium γ et du hafnium β	19
I-2.2.4. Autodiffusion du vanadium	22
I-2.2.5. Conclusion	24
I-3. Hétérodiffusion dans les métaux cubiques centrés présentant un comportement anormal	25
I-3.1. Introduction	25
I-3.2. Hétérodiffusion dans Zr_β , Ti_β , U_γ et V	26
I-3.3. Conclusion	31

I-4. Conclusions	32
------------------------	----

CHAPITRE II : *CHOIX DE LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE* 33

II-1. Etude des diagrammes d'équilibre des différents systèmes envisagés	33
II-1.1. Système Mn-V	33
II-1.2. Système Fe-V	34
II-1.3. Système Co-V	34
II-1.4. Système Ni-V	34
II-1.5. Système Cu-V	34
II-1.6. Conclusion	34
II-2. Techniques envisagées	35
II-2.1. Première technique : les traceurs radioactifs ..	35
II-2.1.1. Principe	35
II-2.1.2. Avantages de la technique traceurs ...	35
II-2.1.3. Inconvénients de la technique traceurs	36
II-2.1.4. Problème des isotopes	36
II-2.2. Deuxième technique : microanalyseur électronique	37
II-2.2.1. Principe	37
II-2.2.2. Avantages de la technique microsonde..	38
II-2.2.3. Inconvénients de technique microsonde.	38
II-2.3. Modes de préparation des dépôts minces	38
II-2.3.1. Technique traceurs	38
II-2.3.2. Technique microsonde	39
II-2.3.3. Problème de l'évaporation des dépôts au cours du recuit de diffusion	39
II-2.4. Justification du choix de la technique micro- sonde	39
II-3. Conclusion	40

CHAPITRE III : *TECHNIQUES EXPERIMENTALES* 41

III-1. Matériaux utilisés 41

III-1.1. Le vanadium 41

III-1.2. Les solutés 42

III-2. Réalisation des couples de diffusion 43

III-2.1. Préparation des échantillons de vanadium 43

III-2.2. Réalisation des films minces 43

III-2.3. Soudures 44

III-3. Recuits de diffusion 45

III-3.1. Fours - Procédés d'enfournement 45

III-3.2. Influence de l'atmosphère 45

III-3.3. Mesures des températures 46

III-4. Analyses 47

III-4.1. Analyse ponctuelle par microsonde 47

III-4.1.1. *Choix des conditions d'analyse* ... 47

III-4.1.2. *Choix de la zone d'analyse* 48

III-4.1.3. *Procédure d'analyse et précision* . 49

III-4.2. Analyse par radiotraceurs 49

III-4.2.1. *Choix des conditions d'analyse* ... 49

III-4.2.2. *Procédure d'analyse et précision* . 50

III-4.3. Dépouillement des analyses 50

III-4.3.1. *Dépouillement des résultats
microsonde* 50

III-4.3.2. *Dépouillement des résultats
traceurs - radioactifs* 54

CHAPITRE IV : *RESULTATS et DISCUSSION* 58

IV-1. Tableaux récapitulatifs et représentation des
résultats 58

IV-1.1. Valeurs des coefficients de diffusion en fonc-
tion de la température 58

IV-1.2. Représentation des résultats système par système..	64
IV-1.3. Paramètres de diffusion dans le vanadium et représentation de l'ensemble des résultats	67
IV-1.4. Comparaison des résultats sur l'hétérodiffusion du fer dans le vanadium	69
IV-1.5. Problème des impuretés interstitielles	69
IV-2. Discussion	71
IV-2.1. Hypothèse sur le ou les mécanismes de diffusion dans le vanadium	72
IV-2.1.1. <i>Domaine des basses températures</i>	72
IV-2.1.2. <i>Domaine des hautes températures</i>	73
IV-2.1.3. <i>Conclusion</i>	76
IV-2.2. Valeurs relatives des énergies d'activation	76
IV-2.2.1. <i>Expression théorique de ΔQ</i>	76
IV-2.2.2. <i>Valeurs expérimentales de ΔQ</i>	77
IV-2.3. Comparaison des séquences de diffusion dans le vanadium avec la diffusion dans Ti_{β} , Zr_{β} , U_{γ} et Nb	78
CONCLUSIONS GENERALES	82
BIBLIOGRAPHIE	84
ANNEXE	86

* *

*

Introduction

-o0o-

Depuis une dizaine d'années, il est établi que certains métaux cubiques centrés présentent un comportement anormal en autodiffusion.

Alors que la plupart des métaux montrent une variation linéaire du logarithme de leurs coefficients d'autodiffusion en fonction de la température, respectant ainsi une loi d'Arrhénius, il s'est avéré que les métaux Zr_{β} , Ti_{β} , U_{γ} , Hf_{β} , puis V présentaient soit une courbure dans la loi d'Arrhénius, soit des paramètres de diffusion ne correspondant pas au mécanisme de diffusion normalement attendu, soit deux mécanismes successifs selon la température, ce qui ne peut s'expliquer pour un métal n'offrant qu'une seule variété allotropique.

Le mécanisme d'échange lacunaire est responsable le plus généralement de la diffusion en volume dans les métaux, avec le mécanisme interstitiel.

On appelle mécanisme parasite le transport d'atomes intervenant par des courts-circuits de diffusion : dislocations, joints de grains, pores, etc ...

A un mécanisme de diffusion donné, la loi d'Arrhénius, permettant de connaître la valeur du coefficient de diffusion en fonction de la température T , est représentée par l'expression :

$$D = D_0 \exp (- Q/RT) \quad [1]$$

avec : D_0 facteur de fréquence (exprimé en cm^2/s),
 Q énergie d'activation pour la diffusion (exprimée en kCal/mole),
 R constante des gaz parfaits = $1,987 \cdot 10^{-3} \text{ kCal/mole/}^\circ\text{K}$,
 T température absolue en $^\circ\text{K}$.

L'étude de la diffusion d'impuretés métalliques, ou hétérodiffusion, dans Zr_β , Ti_β , U_γ , confirme le comportement inhabituel de ces métaux.

La diffusion d'éléments de transition à l'état de traces, dans un métal de transition lui-même, devrait permettre en outre, d'un point de vue plus fondamental, d'apporter des informations sur les mécanismes de migration des atomes et sur la structure électronique du système étudié.

En effet, le terme Q dans l'équation [1] est l'expression de la somme de deux énergies :

H_f énergie de formation d'une lacune près d'un atome, soit dans le solvant pur, soit à côté d'un atome de soluté,

H_m énergie de migration pour effectuer l'échange lacune-atome de solvant ou lacune-impureté en solution.

La différence ΔQ des énergies d'activation pour l'autodiffusion Q_{AA} et pour l'hétérodiffusion $Q_{B(A)}$ est donc liée aux déformations élastiques du réseau du solvant A et au réarrangement électronique de celui-ci au voisinage de l'impureté B.

Cette différence des énergies d'activation est alors exprimée par :

$$\Delta Q = Q_{B(A)} - Q_{AA} = \Delta H_f + \Delta H_m - C \quad [2]$$

ΔH_f : énergie d'interaction lacune-impureté,

ΔH_m : différence des énergies de migration d'un atome de soluté et d'un atome de solvant,

C : terme lié au facteur de corrélation pour l'hétérodiffusion.

On voit donc tout l'intérêt de connaître les valeurs expérimentales de ΔQ pour les confronter aux différents modèles théoriques.

RAPPEL SUR LES METHODES EXPERIMENTALES DE CALCUL DES COEFFICIENTS D_{AA} ET

$D_{B(A)}$

En hétérodiffusion (diffusion d'impuretés B à dilution infinie), les gradients de concentration étant très faibles, on admet que le coefficient de diffusion $D_{B(A)}$ est constant, tout comme D_{AA} , coefficient d'autodiffusion.

Nous recherchons donc la solution de la deuxième loi de Fick, celle-ci exprime la valeur de la concentration c au temps t et à l'abscisse x :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{3}$$

Les solutions sont largement développées dans l'ouvrage de ADDA et PHILIBERT (1). Nous les rappellerons simplement : Expérimentalement, on impose les conditions initiales et aux limites desquelles dépendront les solutions de l'équation de la diffusion, à savoir : au temps $t = 0$, dans un plan $x = 0$, on dépose une quantité de matière M infiniment mince qui diffusera dans le substrat. Les conditions sont donc les suivantes :

$$\left. \begin{array}{lll} t = 0 & x = 0 & M \\ \\ t > 0 & M = \int_{-\infty}^{+\infty} c \, dx & \end{array} \right\} \tag{4}$$

Expérimentalement, deux méthodes au moins sont facilement réalisables :

Première possibilité : On dépose un film mince le long d'un plan dit d'accolement entre deux échantillons massifs qui seront soudés. La solution du problème s'écrit alors, pour $x > 0$:

$$c_{(x,t)} = \frac{M}{2 \sqrt{\pi D t}} \exp \left(- \frac{x^2}{4 D t} \right) \quad [5]$$

$c_{(x,t)}$ représente la concentration de l'élément diffusant à la distance x et au temps t .

Les courbes $c(x)$ obtenues sont des courbes de Gauss, symétriques par rapport au plan $x = 0$.

Deuxième possibilité : Le film mince est déposé sur une face d'un échantillon, toujours infiniment long devant l'épaisseur du dépôt (échantillon "semi-infini"). A la solution précédente pour $x > 0$, il faut ajouter la solution pour $x < 0$, réfléchiée par le plan $x = 0$. D'où :

$$c_{(x,t)} = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left(- \frac{x^2}{4 D t} \right) \quad [6]$$

-o0o-

Dans un premier chapitre, nous ferons un parallèle entre le comportement habituel des métaux du point de vue de l'autodiffusion et le comportement apparemment anormal des métaux que nous venons de citer. Le vanadium sera ainsi situé par rapport à quelques exemples présentant un comportement normal et à d'autres présentant un comportement "anormal".

Les différents procédés expérimentaux qui permettent de tracer les courbes $c_{(x,t)}$ seront ensuite comparés, ainsi que les méthodes d'analyse qui s'y rattachent.

Les procédures expérimentales choisies seront alors exposées dans une troisième partie.

Le chapitre IV enfin présentera les résultats relatifs à la variation avec la température des coefficients d'hétérodiffusion des éléments Mn, Fe, Co, Ni, Cu dans le vanadium. On y examinera aussi les conclusions concernant le mécanisme de diffusion dans le vanadium, les énergies d'activation relatives et les séquences des valeurs de $D_{B(A)}$ en fonction des diagrammes d'équilibre.

CHAPITRE I

AUTODIFFUSION et HÉTÉRODIFFUSION

-000-

I-1. INTRODUCTION

Le déplacement d'un atome A dans sa propre matrice constitue l'autodiffusion de A. Le coefficient d'autodiffusion D_{AA} n'étant pas décelable, on appelle simplement coefficient d'autodiffusion la valeur $D_A^*(A)$ qui exprime le déplacement du radioélément A^* dans la matrice A, à une température donnée, pendant un temps déterminé, le gradient de A^* dans le réseau de A étant très faible.

L'ensemble des mesures expérimentales d'autodiffusion des métaux fait apparaître un comportement généralement lié à trois critères, mais nous verrons que, parmi les métaux à structure cubique centrée, cinq transgressent ces règles et présentent un comportement particulier. Ce comportement appelé "*anormal*" est confirmé généralement par l'étude de la diffusion d'impuretés à l'état de traces dans le métal de base. Il s'agit des mesures d'hétérodiffusion. Celles-ci sont le plus souvent effectuées en suivant la pénétration d'un radioélément B^* dans un cristal A sur lequel il a été déposé en film très mince. On peut également suivre la diffusion de B non actif dans A, à l'aide d'un microanalyseur électronique.

I-2. AUTODIFFUSION DES METAUX DE STRUCTURE CUBIQUE CENTREE

I-2.1. Comportement habituel des métaux cubiques centrés

I-2.1.1. Loi d'Arrhénius

Pour la plupart des métaux, la variation du coefficient d'auto-diffusion $D_{A(A)}^*$ avec la température peut être représentée par une relation d'Arrhénius :

$$D_{A(A)}^* = D_{AA}^{\circ} \exp (- Q_{AA}/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{I-1})$$

traduisant l'existence d'un seul mécanisme de diffusion.

Le facteur de fréquence D_{AA}° (exprimé en cm^2/s) et l'énergie d'activation pour la diffusion Q_{AA} (en kCal/mole) sont des constantes indépendantes de la température. Ces constantes ou paramètres de diffusion sont d'autant mieux précisés que les mesures de D ont été faites avec soin.

Lorsque plusieurs mécanismes de diffusion entrent en jeu, cette loi n'est plus vérifiée. Les lignes de dislocations, les joints de grains entraînent ainsi des phénomènes parasites qui court-circuitent la diffusion en volume.

L'étude de l'ensemble des résultats expérimentaux montre que les paramètres de la diffusion, D_0 et Q , respectent assez bien certaines relations empiriques.

I-2.1.2. Facteur de fréquence

Le facteur de fréquence D_0 est habituellement compris dans l'intervalle $0,05 - 5 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Les valeurs de ce facteur sont assez bien admises, du moins en ordre de grandeur, et s'expriment par la relation de Zener [2] :

$$D_0 = a^2 \gamma f \nu \exp \frac{S_f + S_m}{R} \quad (\text{I-2})$$

S_m est l'entropie de migration d'une lacune.

Les différents facteurs pré-exponentiels s'évaluent assez facilement et nous rappellerons que l'entropie d'activation $S_f + S_m$ est toujours largement positive.

I-2.1.3. Energie d'activation de la diffusion

L'énergie d'activation est liée à la température de fusion T_f du métal par la relation empirique :

$$Q \approx 34 T_f \quad (I-3)$$

les écarts maximaux à cette relation ne dépassant pas 20 %, et son explication physique est loin d'être claire.

Pour un mécanisme de diffusion par échange lacunaire, Q est la somme des enthalpies de migration (H_m) et de formation (H_f) des lacunes. Dans les rares cas où ce calcul a pu être fait, le résultat théorique est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

A titre d'exemple, nous présenterons succinctement les résultats relatifs à l'autodiffusion de quelques métaux cubiques centrés "normaux".

I-2.1.4. Autodiffusion du Cr, Nb, Mo, Ta, W

- Autodiffusion du chrome

La figure I-1 présente les résultats de HAGEL (3) et ceux de ASKILL (4). Askill conclut que le chrome doit être classé avec les métaux "normaux". Ses résultats, représentés par une loi d'Arrhénius

$$D_{CrCr} = 0,2 \exp (- 73\,700/RT)$$

montrent que l'énergie d'activation est en bon accord avec la relation empirique ($W = 34 T_f$) qui prévoit 72 kcal.

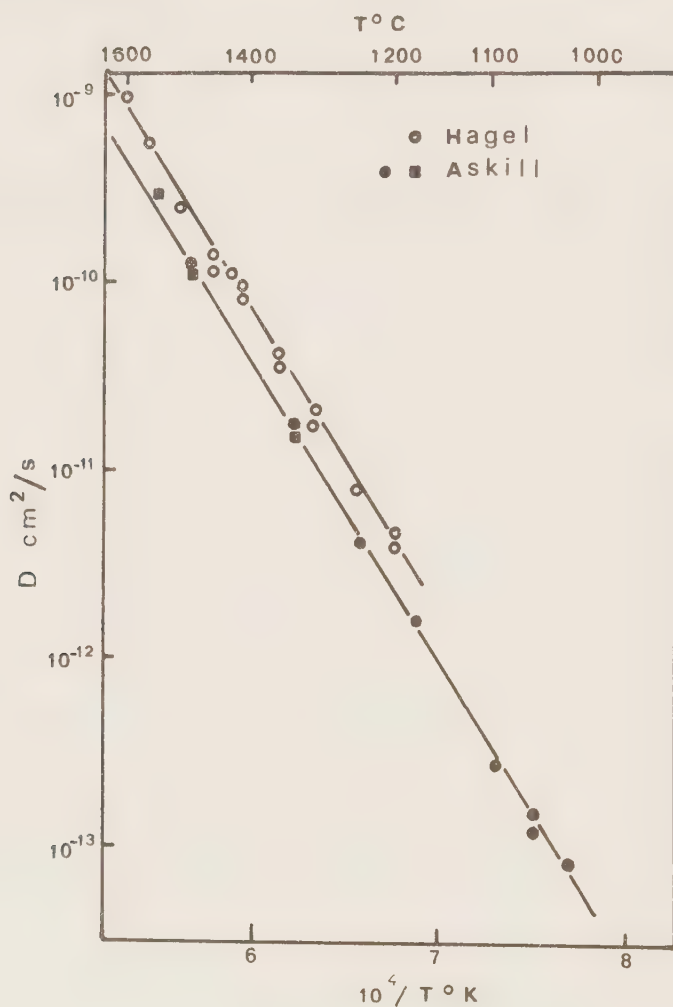


Fig. I-1 : Autodiffusion du chrome

- Autodiffusion du niobium

Sur la figure I-2, nous avons reporté les résultats de RESNICK et CASTELMAN (5) et de LUNDY et col (6). L'ensemble des mesures de Lundy s'étend sur un intervalle de température de 1000°C et peut être représenté par une loi d'Arrhénius :

$$D_{\text{NbNb}} = 1,1 \exp (-96\,000/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

La valeur de l'énergie d'activation obtenue est en bon accord avec la valeur prévue : 93,5 kCal.

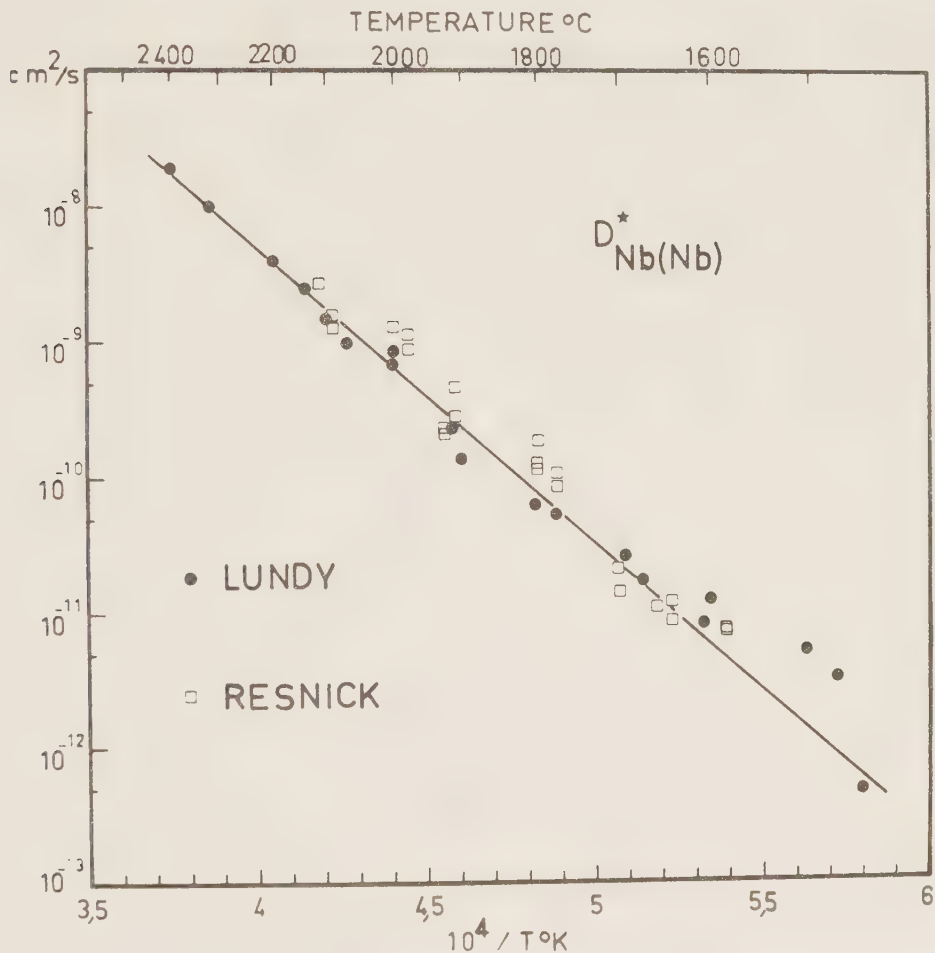


Fig. I-2 : Autodiffusion du niobium

- Autodiffusion du molybdène

Comme on peut le constater sur la *figure I-3*, les différents résultats de DANNEBERG (7), ASKILL (8), PAVLINOV (9) présentent une assez grande dispersion, due vraisemblablement aux difficultés d'utilisation d'un isotope de courte période ($T^{99}\text{Mo} = 66$ heures).

Alors que la valeur prévue de l'énergie d'activation est de l'ordre de 97,5 kCal, les lois représentatives obtenues par les différents auteurs sont respectivement :

$$D_{\text{MoMo}} = 0,38 \exp (-100\,800/RT) \quad (7)$$

$$D_{\text{MoMo}} = 0,1 \exp (-92\,200/RT) \text{ polycristaux } (8)$$

$$D_{\text{MoMo}} = 0,5 \exp (-96\,900/RT) \text{ monocristaux } (8)$$

$$D_{\text{MoMo}} = 1,8 \exp (-110\,000/RT) \quad (9)$$

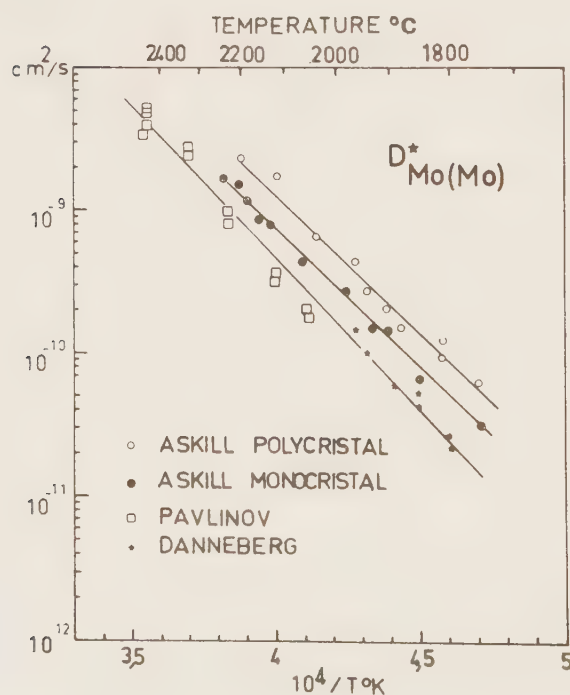


Fig. I-3 : Autodiffusion du molybdène

- Autodiffusion du tantale

PAWEL et LUNDY (10) présentent d'excellents résultats (*figure I-4*), compte tenu de la faible étendue des zones de diffusion. Une seule loi d'Arrhénius peut décrire leurs résultats avec un écart maximum à la droite représentative de 20 %, suivant la relation :

$$D_{TaTa} = 0,23 \exp (- 98\,700/RT)$$

Toutefois, une meilleure représentation est donnée par :

$$D_{TaTa} = 0,32 \exp (- 101\,100/RT) \quad \text{à hautes températures}$$

et par :

$$D_{TaTa} = 0,068 \exp (- 95\,300/RT) \quad \text{à basses températures}$$

La valeur prévue de l'énergie d'activation est de 112 kCal. Elle est supérieure aux valeurs expérimentales.

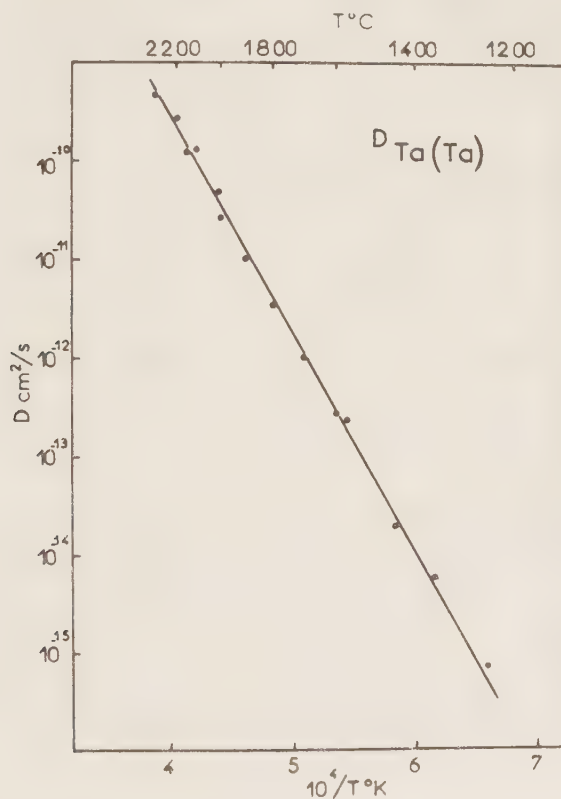


Fig. I-4 : Autodiffusion du tantale

- Autodiffusion du tungstène

Dans le domaine 1800°C - 2400°C, PAWEL et LUNDY (11) ont montré (figure I-5) que l'autodiffusion du tungstène obéissait à une loi d'Arrhénius, confirmant ainsi les travaux de LARIKOV (12).

Leurs résultats sont représentés respectivement par :

$$D_{WW} = 1,88 \exp (- 140\,300/RT) \quad \text{Pawel et col} \quad (11)$$

$$D_{WW} = 25 \exp (- 151\,000/RT) \quad \text{Larikov et col} \quad (12)$$

Dans le domaine 2600°C - 3230°C, ANDELIN (13) a obtenu la relation suivante :

$$D_{WW} = 42,8 \exp (- 153\,100/RT)$$

L'énergie d'activation prévue par la loi empirique $Q = 34 T_f$, est de 124 kCal.

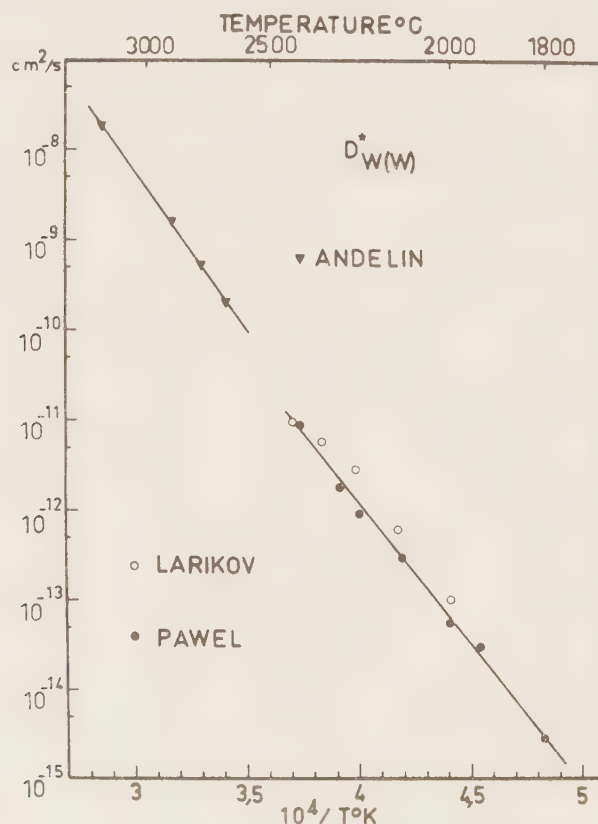


Fig. I-5 : Autodiffusion du tungstène

I-2.1.5. Conclusion

L'examen de ces quelques exemples du comportement en autodiffusion du Cr, Nb, Mo, Ta, W, montre un assez bon accord avec une loi d'Arrhénius pour chaque élément, montrant ainsi la présence d'un seul mécanisme d'échange atomique.

Toutefois, une tendance à présenter des valeurs de D plus élevées que prévues à hautes températures semble apparaître pour Ta et W. Pour le tantale en particulier, les mesures de diffusion ont été effectuées par une seule équipe, dans un même laboratoire. En effet, PAWEL et LUNDY ont montré que l'énergie d'activation à hautes températures était vraisemblablement plus élevée qu'aux basses températures, ce qui permet de penser qu'un nouveau mécanisme agirait lorsque les températures de recuit approchent du point de fusion.

I-2.2. Comportement anormal de certains métaux de structure cubique centrée

I-2.2.1. Loi d'Arrhénius et relations empiriques

Certains métaux de structure cubique centrée ont toutefois un comportement en autodiffusion qui transgresse ces critères. On observe :

- soit une courbure continue dans le tracé $\ln D = f(1/T)$, donc une variation de D_0 et Q dans le domaine de température étudié (cas de Zr_β et Ti_β),

- soit un tracé linéaire indiquant une seule loi d'Arrhénius avec une ordonnée à l'origine D_0 et une pente Q anormalement faibles (cas de U_γ et Hf_β),

- soit deux tracés linéaires, l'un à la suite de l'autre pouvant indiquer deux mécanismes de diffusion (cas de V).

La figure I-6 montre la répartition des valeurs expérimentales de D_0 pour un certain nombre de métaux.

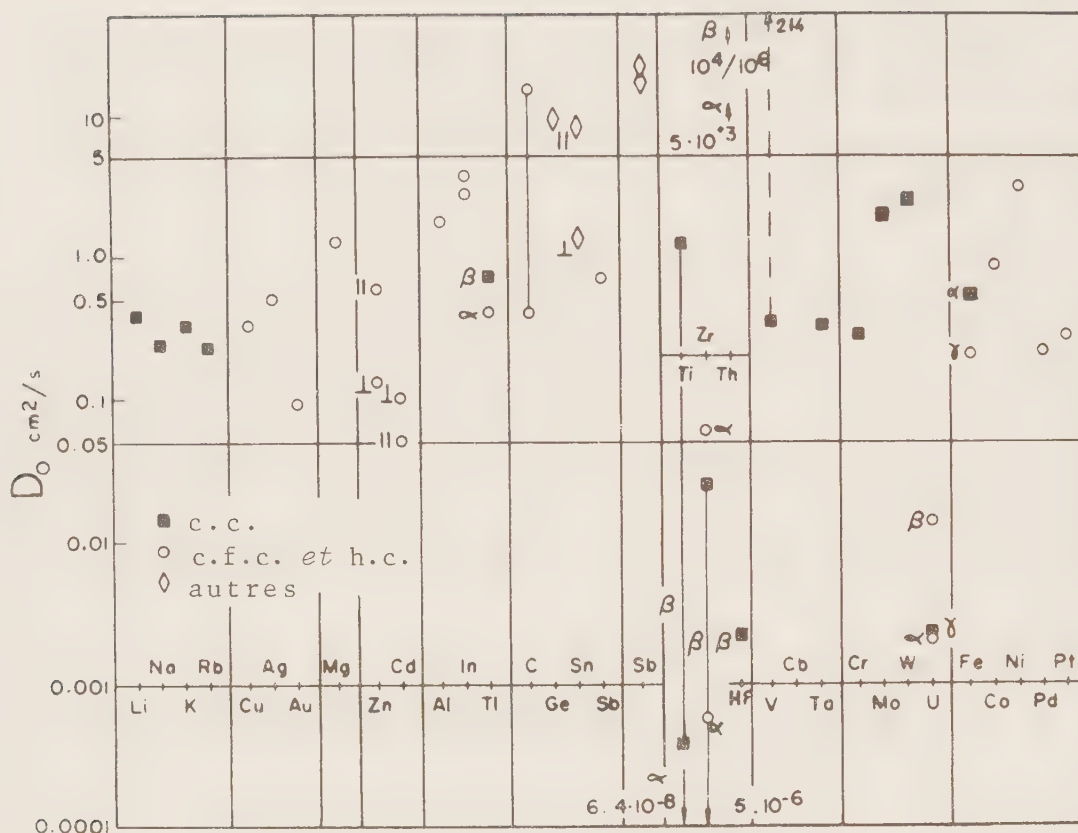


Fig. I-6 : Valeurs de D_0 pour l'autodiffusion, d'après LE CLAIRE (14)

On remarque les valeurs excentriques de D_0 pour U_γ et Hf_β , ainsi que le domaine de variation de ce facteur pour Zr_β et Ti_β . Ces deux métaux ont en outre un comportement "anormal" de diffusion en phase α .

Le vanadium enfin se signale par deux valeurs distinctes, à la fois pour D_0 et pour Q .

D'autre part, si l'on reporte graphiquement les valeurs de l'énergie d'activation Q en regard de la température, selon la relation I-3, on obtient la figure I-7, laquelle montre clairement les écarts des cinq métaux dits "anormaux".

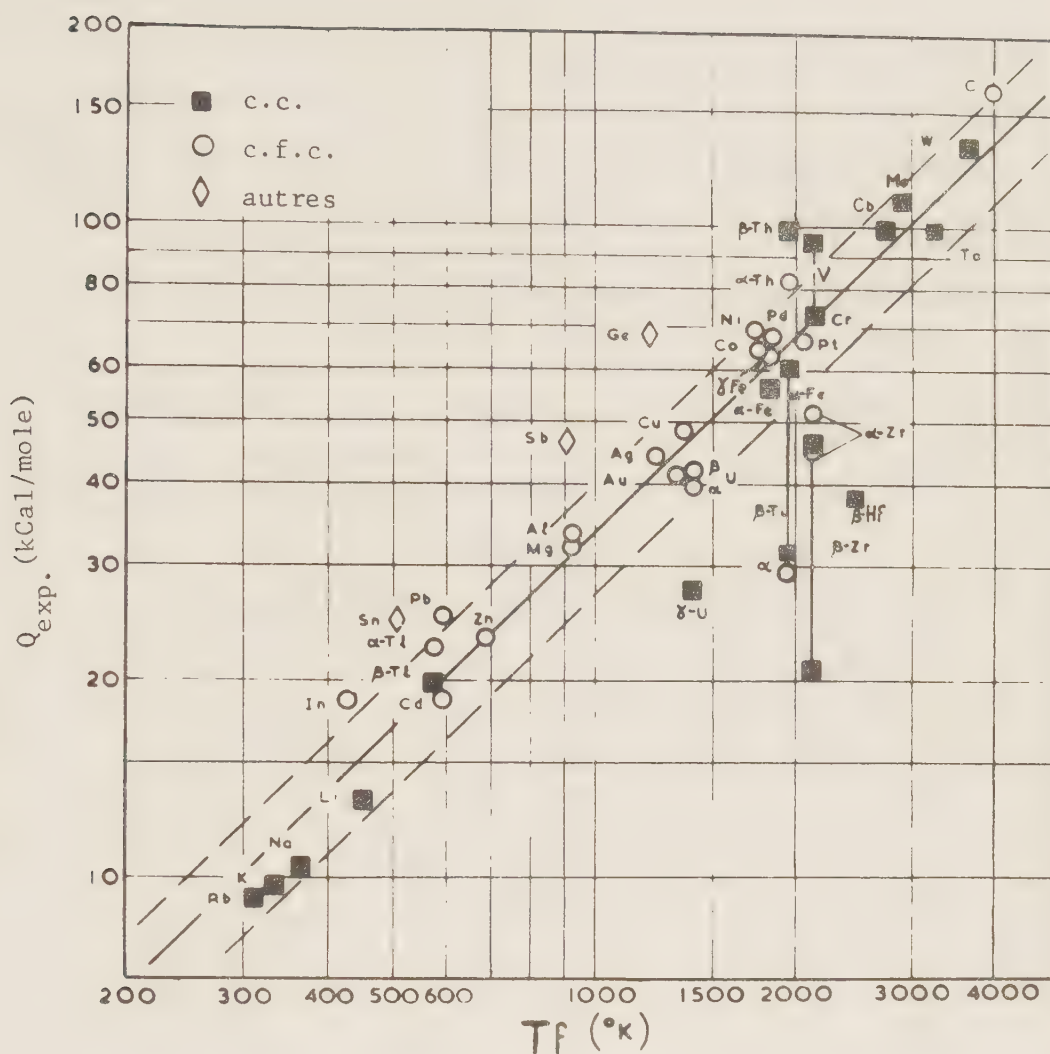


Fig. I-7 : Répartition de l'énergie d'activation en fonction de la température de fusion des métaux, d'après LE CLAIRE (14)

Nous allons examiner de plus près les résultats concernant le comportement de ces cinq métaux, vis-à-vis de la loi d'Arrhénus.

I-2.2.2. Autodiffusion du zirconium β et du titane β

Zirconium β

FEDERER et LUNDY (15) ont les premiers signalé que l'autodiffusion du Zr_{β} ne respectait pas la loi d'Arrhénius.

Leurs résultats sont présentés sur la figure I-8, suivant les relations :

$$D_{ZrZr_{\beta}} = \begin{cases} 5 \cdot 10^{-6} \exp(-22\,000/RT) & \text{basses températures} \\ 2 \cdot 10^{-2} \exp(-46\,000/RT) & \text{hautes températures} \end{cases}$$

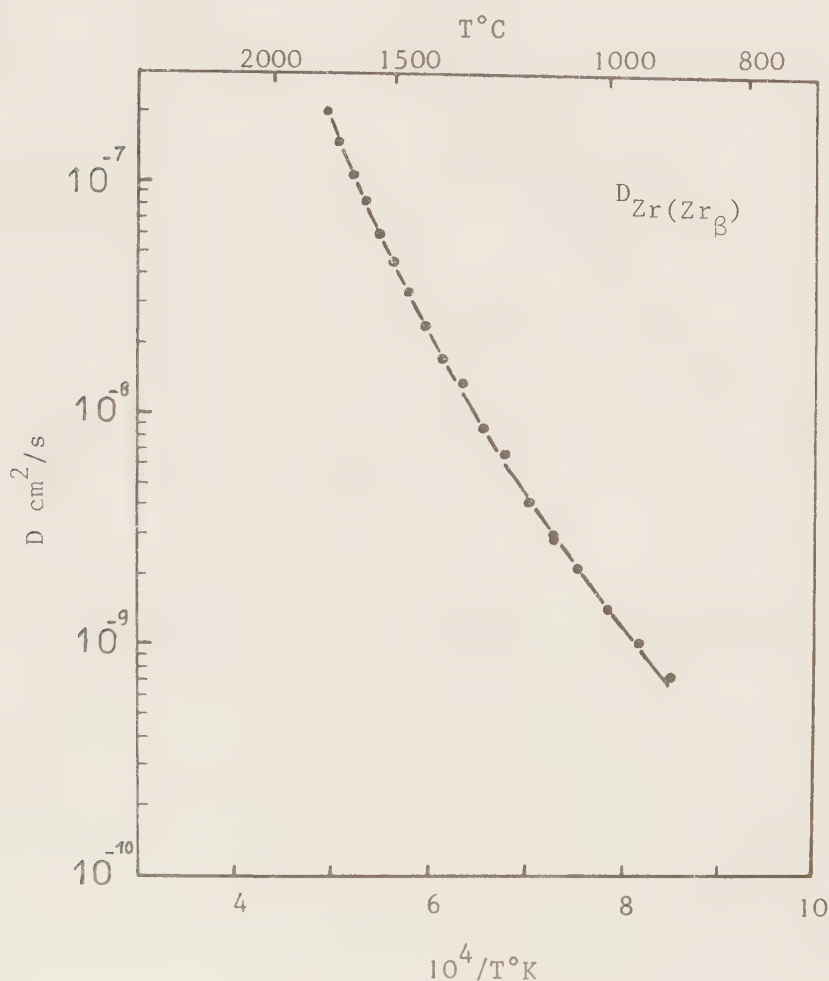


Fig. I-8 : Autodiffusion du zirconium β

Titane β

Puis MURDOCK, LUNDY et STANSBURY (16) ont montré également une courbure dans l'autodiffusion du Ti_β . Leurs résultats sont présentés sur la figure I-9, suivant les relations :

$$D_{\text{TiTi}_\beta} = \begin{cases} 3,58 \cdot 10^{-4} \exp (-31\,200/RT) & \text{basses températures} \\ 1,09 \exp (-60\,000/RT) & \text{hautes températures} \end{cases}$$

Dans les deux cas, on voit que le domaine de température étudié est suffisamment vaste pour que l'évidence d'une courbure ne soit pas mise en doute.

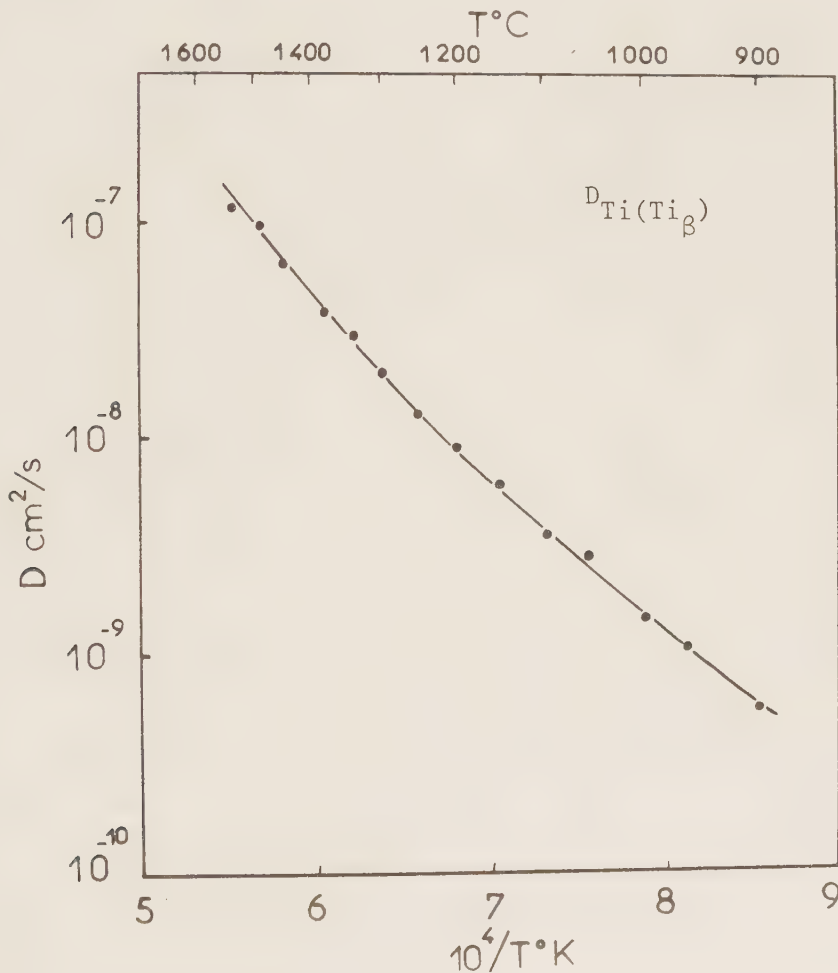


Fig. I-9 : Autodiffusion du titane β

Toutefois, WALSOE de RECA et LIBANATI (17) ont présenté leurs travaux concernant l'autodiffusion du titane dans la phase β .

Leurs résultats sont représentés par une seule droite d'Arrhénius (*figure I-10*) avec cependant une grande dispersion par rapport à l'étude de MURDOCK.

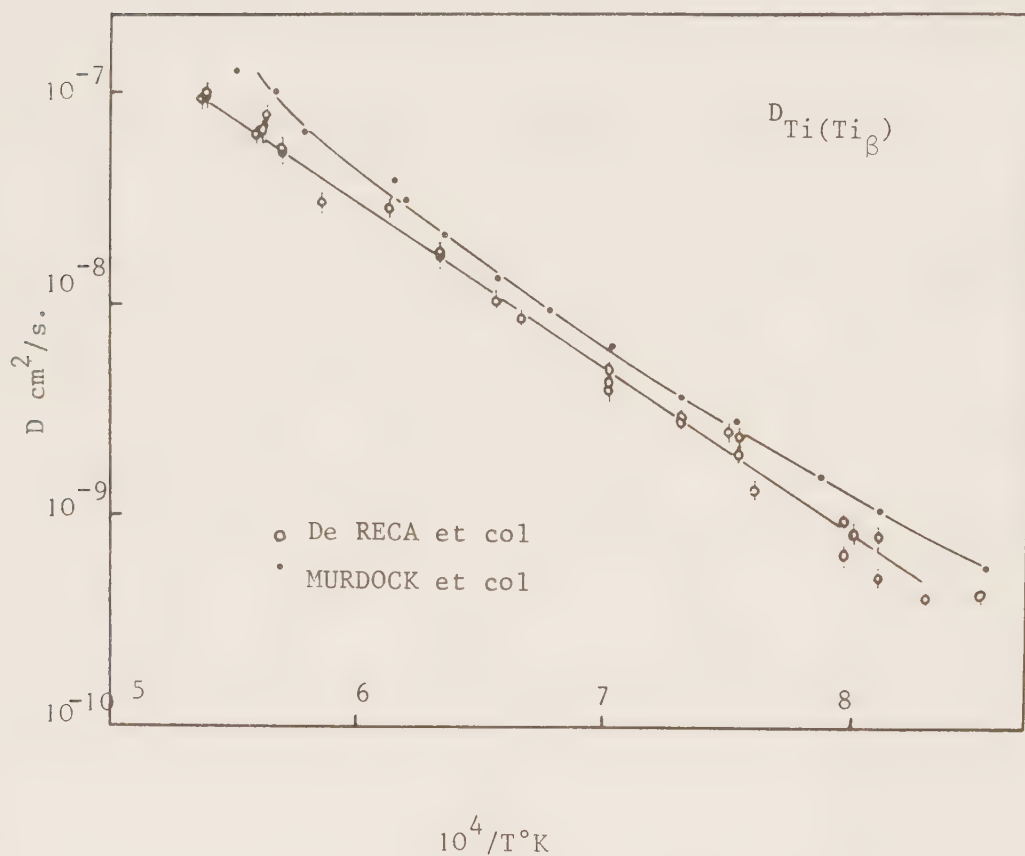


Figure I-10

I-2.2.3. Autodiffusion de l'uranium γ et du hafnium β

Uranium γ

Ensuite, ROTHMAN et PETERSON (18) ont montré que l'autodiffusion de l'uranium γ suivait sensiblement une loi d'Arrhénus (cf. figure I-11) et était représentée par la relation :

$$D_{UU_{\gamma}} = 1,2 \cdot 10^3 \exp (- 26\,500/RT)$$

Toutefois, les facteurs D_0 et Q , s'ils sont constants dans le domaine de température étudié, ne respectent pas les limites prévues par les relations (I-2) et (I-3).

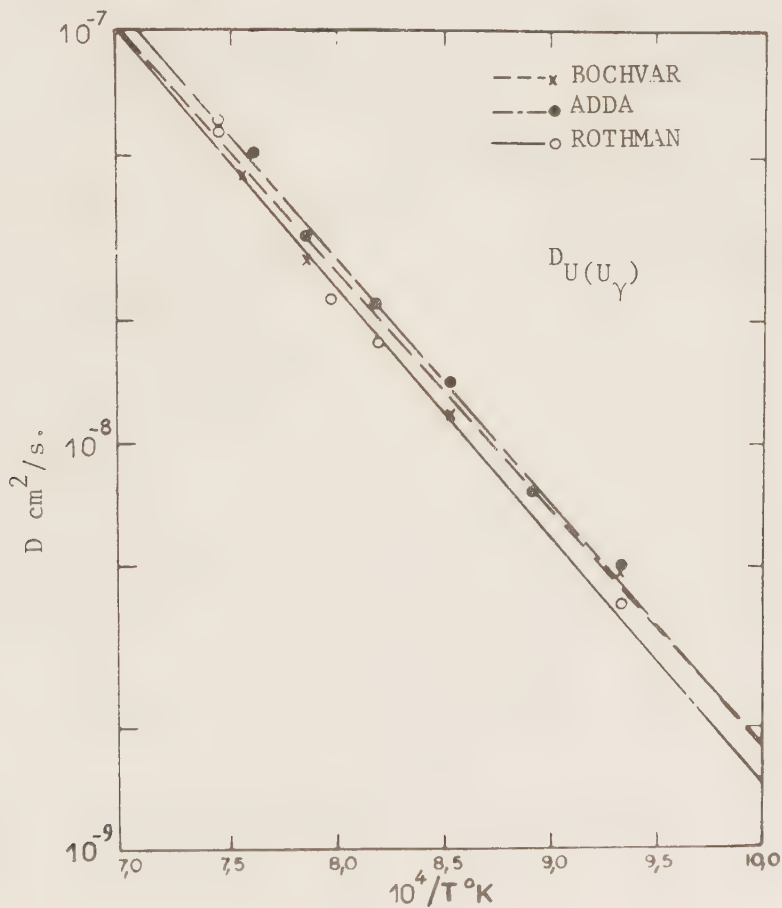


Fig. I-11 : Autodiffusion de l'uranium γ

Hafnium β

Enfin, WINSLOW et LUNDY (19) ont remarqué que le hafnium β s'apparentait par son comportement à l'uranium γ dans l'intervalle assez restreint de 1790°C à 2007°C.

Leurs résultats sont représentés par la *figure I-12* et par la relation :

$$D_{\text{HfHf}\beta} = 1,2 \cdot 10^{-3} \exp (-38\,700/RT)$$

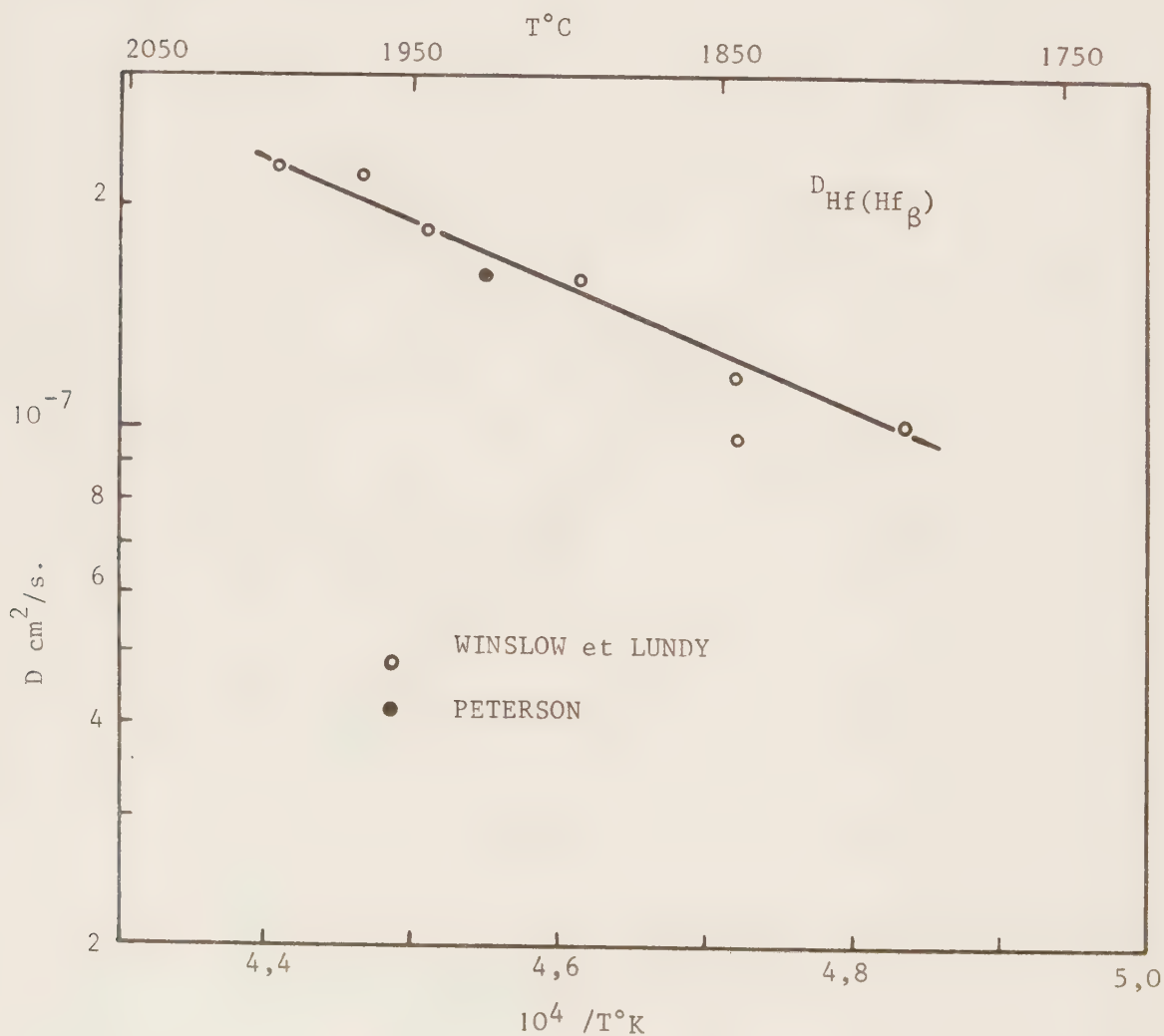


Fig. I-12 : Autodiffusion du hafnium β

De RECA et col déjà cités (17) ont publié leurs résultats sur l'autodiffusion du Hf_β . L'accord avec WINSLOW et LUNDY est relativement bon et le domaine de température étudié est encore plus élevé (1785°C à 2158°C) comme le montre la *figure I-13*. Leurs résultats sont représentés par :

$$D_{\text{HfHf}_\beta} = 4,8 \cdot 10^{-3} \exp (-43\,800/RT)$$

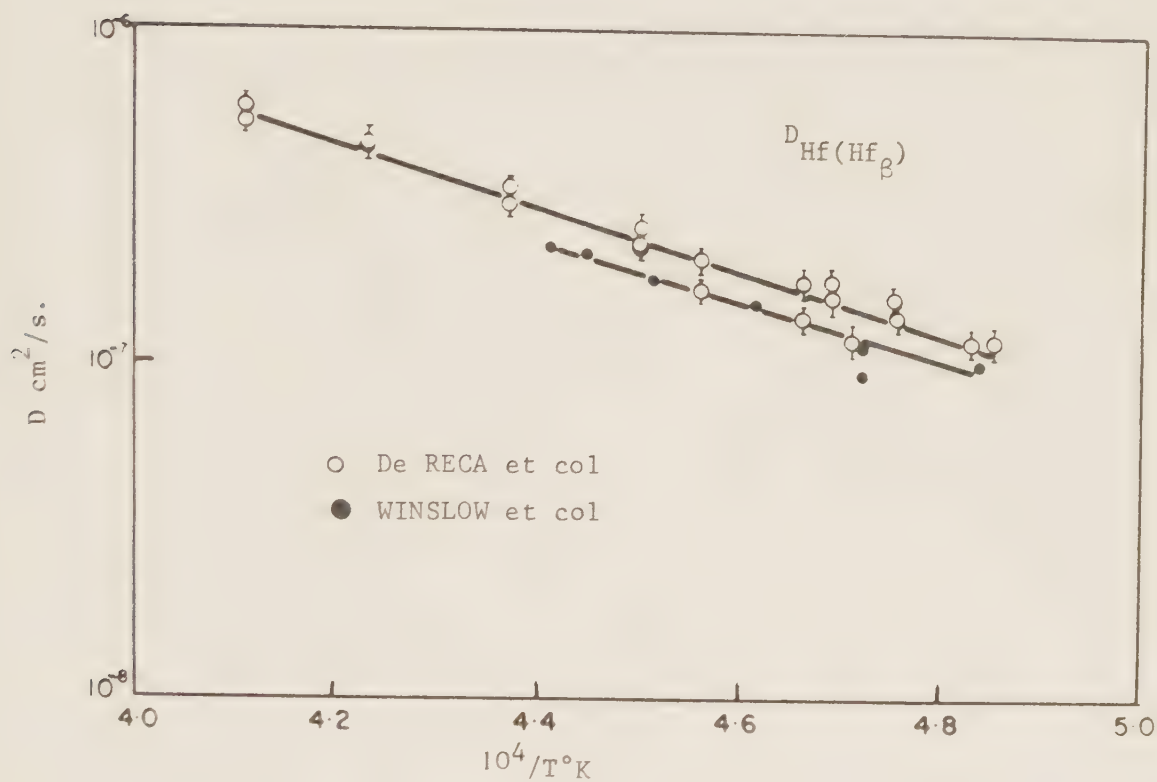


Figure I-13

I-2.2.4. Autodiffusion du vanadium

Un cinquième métal parmi les cubiques centrés a un comportement qui semble anormal et qui lui est propre : c'est le vanadium.

Les résultats de PEART (20) sont très nets à cet égard, car la figure I-14 présentant ses résultats, outre une très faible dispersion de ses valeurs expérimentales, montre clairement une "cassure" vers 1350°C dans le graphe $\ln D = f(1/T)$, alors qu'aucun changement allotropique n'intervient dans la structure de ce métal. PEART propose deux lois d'Arrhénius :

$$D_{VV} = 0,36 \exp(-73\,656/RT) \quad \text{de } 880^\circ\text{C à } 1356^\circ\text{C}$$

$$D_{VV} = 214 \exp(-94\,140/RT) \quad \text{de } 1\,356^\circ\text{C à } 1833^\circ\text{C}$$

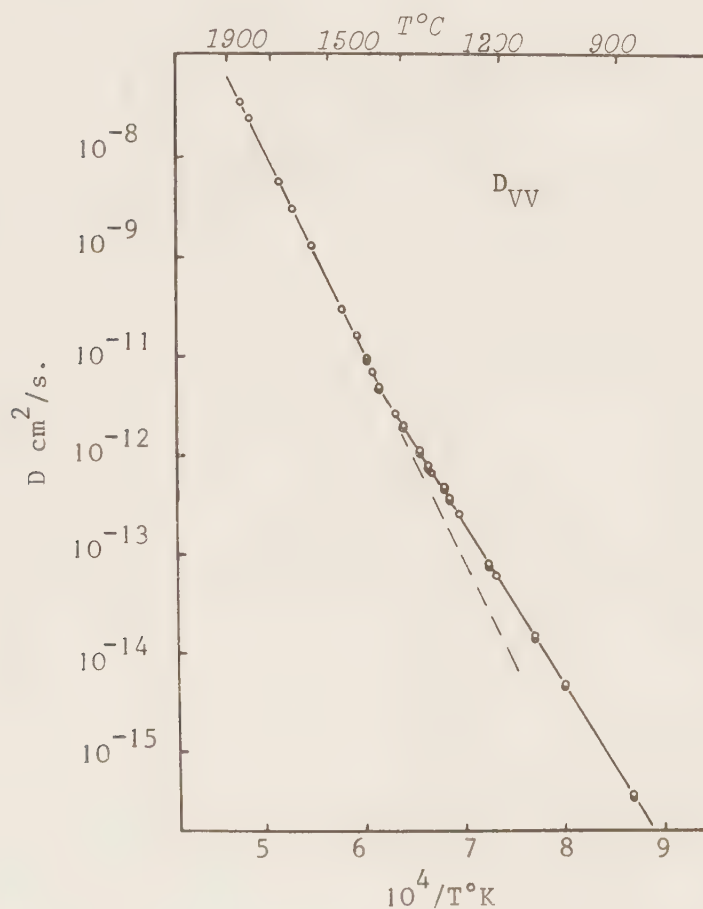


Fig. I-14 : Autodiffusion du vanadium

Avant la parution des résultats de PEART, LUNDY (21) avait étudié le comportement de l'autodiffusion du vanadium. La *figure I-15*, présentant ses résultats, montre un assez bon accord aux hautes températures avec les mesures de PEART ; au-dessous de 1500°C par contre, la divergence est très nette.

D'autre part, AGARWALA et col (22) ont publié, en 1968, leurs résultats sur l'autodiffusion du vanadium aux basses températures. Leurs résultats sont reportés sur la *figure I-15* et sont sensiblement dix fois plus élevés que ceux de PEART ; les énergies d'activation sont en outre assez voisines.

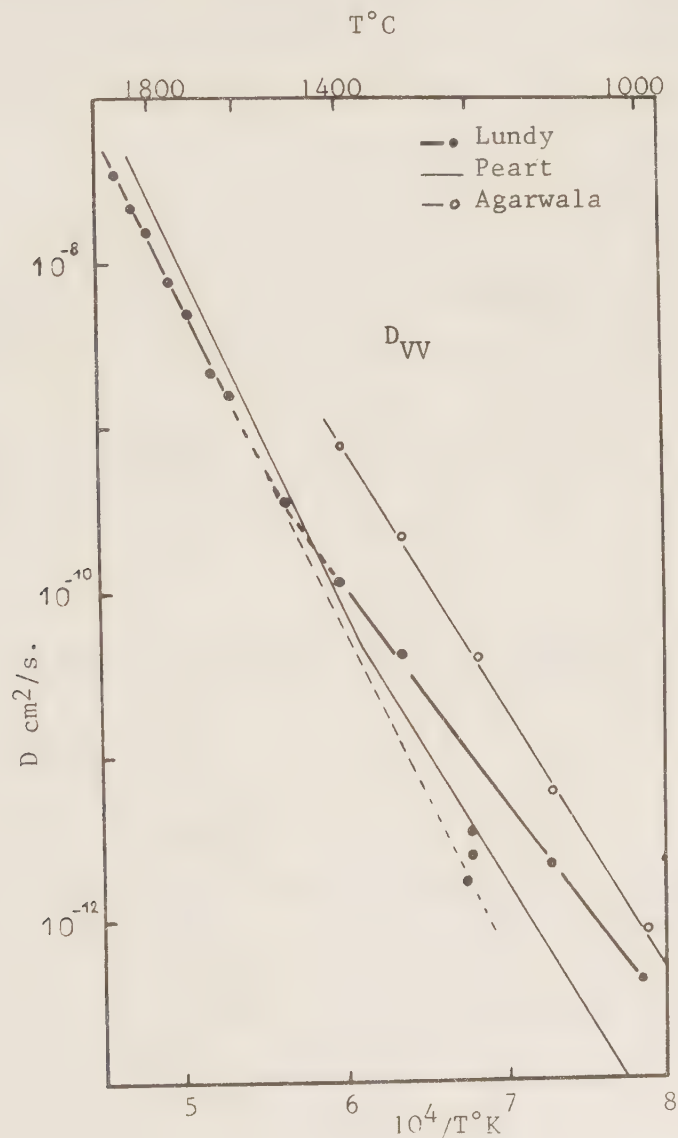


Figure I-15

I-2.2.5. Conclusion

Nous avons retenu les paramètres d'autodiffusion du vanadium obtenus par PEART pour les comparer à ceux des autres métaux dont le comportement évolue avec la température.

Nous avons constaté sur les figures I-6 et I-7 que les valeurs anormales de D_0 et Q pour Zr_β , Ti_β sont faibles ; ceci est en opposition avec les valeurs anormalement élevées des mêmes paramètres pour le vanadium.

Les tableaux I-1 et I-2 font apparaître cette différence entre l'autodiffusion du titane et du zirconium d'une part, et l'autodiffusion du vanadium d'autre part.

Tableau I-1

Valeurs estimées de l'énergie d'activation

Métal	Vanadium	Titane	Zirconium
T_f °K	2 163	1 948	2 125
$a = 34 \text{ à } 35 T_f$	73,6 à 75,7	66,3 à 68,2	72,3 à 74,4

Tableau I-2

Valeurs expérimentales de l'énergie d'activation

	Métal	Vanadium	Titane β	Zirconium β
<i>Hautes températures</i>	Q_1 kCal	94,14	60,0	65,2
	D_{01} cm ² /s	214	1,09	1,34
<i>Basses températures</i>	Q_2 kCal	73,65	31,2	27,7
	D_{02} cm ² /s	0,36	$3,58 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$

Pour le titane et le zirconium, la valeur de l'énergie d'activation obtenue à haute température est représentative de la diffusion par un mécanisme mono-lacunaire, alors que pour le vanadium, la valeur de l'énergie d'activation représentative de ce mécanisme correspond au domaine des basses températures.

Par rapport à Zr_{β} et Ti_{β} , dont les paramètres de diffusion évoluent avec la température, et à U_{γ} et Hf_{β} dont les mêmes paramètres sont anormalement faibles, le vanadium semble donc occuper une place particulière. Il est le seul à présenter apparemment deux mécanismes de diffusion distincts. Il est aussi le seul qui ne présente pas de changement allotropique dans tout le domaine de température ; or, tout changement de phase entraîne des créations de défauts, notamment des lacunes.

La plupart des auteurs signalent avoir effectué des recuits de leurs échantillons avant traitement de diffusion, mais le dépôt du traceur sur le substrat n'a pas eu lieu à la température du traitement. Il y a donc eu nécessairement au moins deux transformations de phases.

L'accroissement de la densité des défauts pourrait donc intervenir dans les processus de diffusion et ses effets sont d'autant plus sensibles que la température des essais est faible.

I-3. HETERODIFFUSION DANS LES METAUX CUBIQUES CENTRES PRESENTANT UN COMPORTEMENT ANORMAL

I-3.1. Introduction

Les lois énoncées au paragraphe I-2.1., et valables pour l'autodiffusion, le sont aussi pour l'hétérodiffusion.

- Les coefficients d'hétérodiffusion $D_{B(A)}$ sont du même ordre de grandeur que les coefficients d'autodiffusion D_{AA} :

$$0,1 \leq D_{B(A)} / D_{AA} \leq 10 \quad (I-4)$$

- Les facteurs de fréquence $D_{B(A)}^{\circ}$ sont voisins de ceux de l'autodiffusion.

- A vitesse d'hétérodifffusion supérieure à la vitesse d'autodiffusion, correspond une énergie d'activation $Q_{B(A)}$ inférieure à Q_{AA} , mais pour un même mécanisme de diffusion, elles sont du même ordre de grandeur.

Nous pouvons maintenant examiner les résultats de diffusion d'impuretés dans les métaux cubiques centrés qui ont attiré notre attention par leurs anomalies.

I-3.2. Hétérodifffusion dans Zr_{β} , Ti_{β} , U_{γ} et V

- Hétérodifffusion dans le zirconium β

Parallèlement à l'autodiffusion du zirconium, FEDERER et LUNDY (15) ont mesuré, dans le même domaine de température, la diffusion de l'impureté niobium. L'énergie d'activation et le facteur de fréquence varient continûment entre 900°C et 1750°C.

La vitesse de diffusion du niobium est cinq fois moindre que celle de l'autodiffusion à 900°C et elles se confondent à 1600°C.

La figure I-16 présente les résultats des différents auteurs concernant la diffusion de Ti, V, Cr, Fe, Co, Nb, Mo W dans Zr_{β} .

Les écarts relatifs aux valeurs des coefficients de diffusion s'inversent parfois selon le domaine de température considéré et aussi selon les auteurs.

Selon PAVLINOV (23), les séquences de diffusion à 1000°C dans le zirconium sont les suivantes, par rapport aux travaux de FEDERER et LUNDY (15) et à ceux de KIDSON (24) pour le cobalt :

$$D_{W(Zr)} < D_{Mo(Zr)} \approx D_{Nb(Zr)} < D_{ZrZr} < D_{Cr(Zr)} < D_{Fe(Zr)} < D_{Co(Zr)}$$

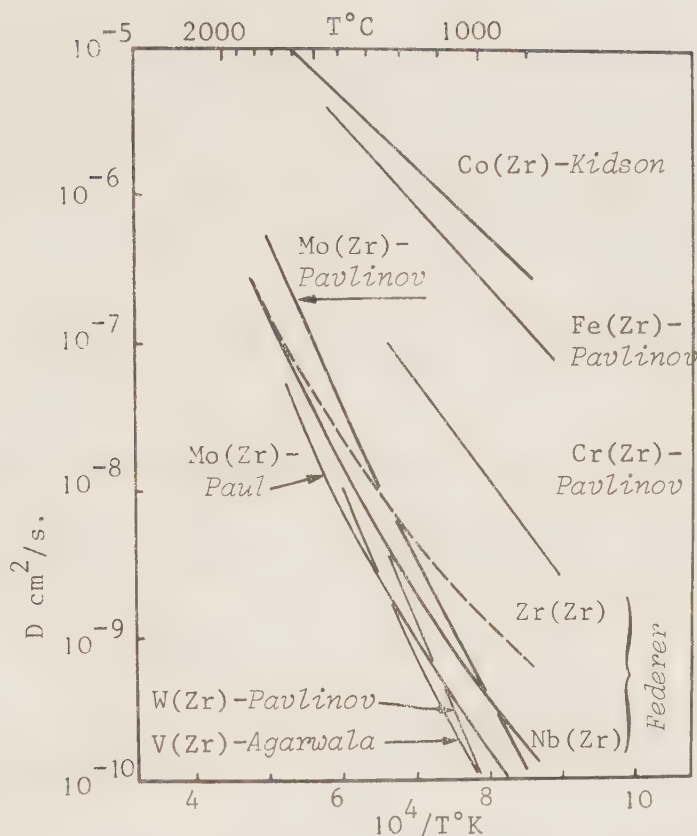


Fig. I-16 : Hétérodiffusion dans le zirconium β

Au-dessus de 1000°C , le molybdène, toujours selon les résultats de PAVLINOV, diffuserait plus vite que le niobium dans le zirconium, et au-dessus de 1255°C : plus vite que le zirconium lui-même dans sa propre matrice.

Par contre, PAUL et col (25) ont trouvé des résultats différents : leurs valeurs de $D_{\text{Mo(Zr)}}$ restent, dans tout le domaine de température, sensiblement deux fois inférieures à celles de $D_{\text{Nb(Zr)}}$.

L'ensemble de ces résultats sur l'hétérodiffusion dans le zirconium est assez difficile à commenter comme le montre la figure I-16, où ont été reportés également les résultats d'AGARWALA (26) concernant l'hétérodiffusion du vanadium dans le zirconium.

- Hétérodiffusion dans le titane β

La figure I-17, d'après GRAHAM (27), présente l'hétérodiffusion de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo dans le Ti, obtenus par différents auteurs. Or, il est prudent de ne comparer que les résultats d'un même auteur, obtenus dans un même laboratoire, par exemple : ceux de MURDOCK et col (16), pour l'autodiffusion de Ti et l'hétérodiffusion de V⁴⁸.

Toutefois, différents auteurs ont étudié séparément l'hétérodiffusion d'un même élément dans le titane ; le bon recouplement de leurs mesures a permis en général de tracer une seule courbe $\ln D = f(1/T)$.

Les séquences des valeurs de D se répartissent ainsi :

$$D_{\text{Mo(Ti)}} < D_{\text{Nb(Ti)}} < D_{\text{V(Ti)}} < D_{\text{TiTi}} < D_{\text{Cr(Ti)}} < D_{\text{Mn(Ti)}} < D_{\text{Cu(Ti)}}$$

$$D_{\text{Fe(Ti)}} < D_{\text{Co(Ti)}} < D_{\text{Ni(Ti)}}$$

Le vanadium diffuse moins vite dans le titane que le titane lui-même au-dessous de 1170°C et plus vite aux températures supérieures.

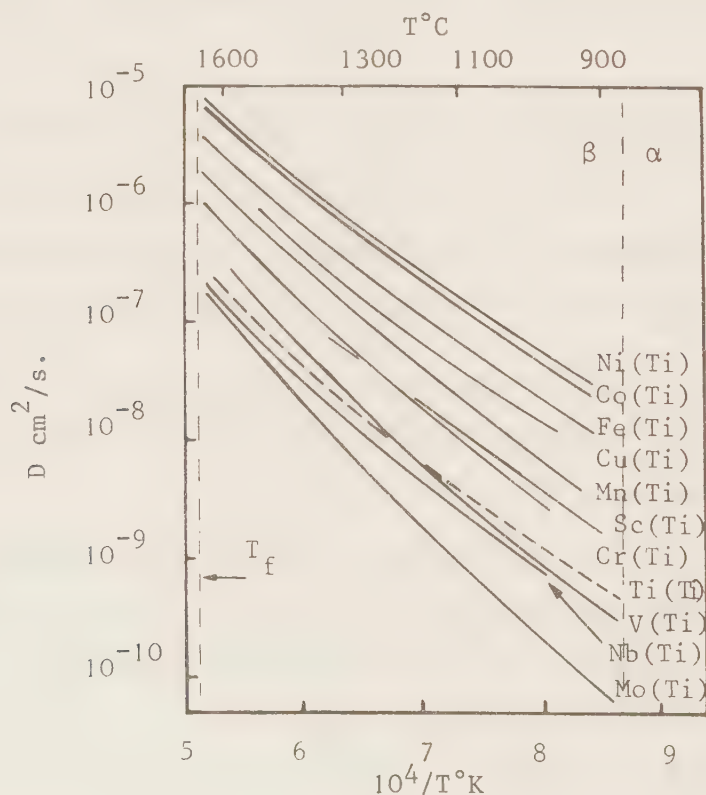


Fig. I-17 : Hétérodiffusion dans le titane β

- Hétérodiffusion dans l'uranium γ

ROTHMAN et PETERSON (18) ont étudié à la fois l'autodiffusion de U_γ et la diffusion d'une série d'impuretés dans ce métal et dans le même domaine de température (figure I-18). Il est donc plus sûr, dans ces conditions, de comparer leurs résultats pour préciser le comportement de l'uranium γ .

Par rapport à l'autodiffusion, les séquences des valeurs de D sont les suivantes :

$$D_{Nb(U)} < D_{U_\gamma} < D_{Cu(U)} < D_{Cr(U)} < D_{Mn(U)} < D_{Ni(U)} < D_{Fe(U)} \approx D_{Co(U)}$$

Le faible domaine de température de la phase γ ne permet pas de déceler avec certitude une courbure dans la représentation de la loi d'Arrhénius.

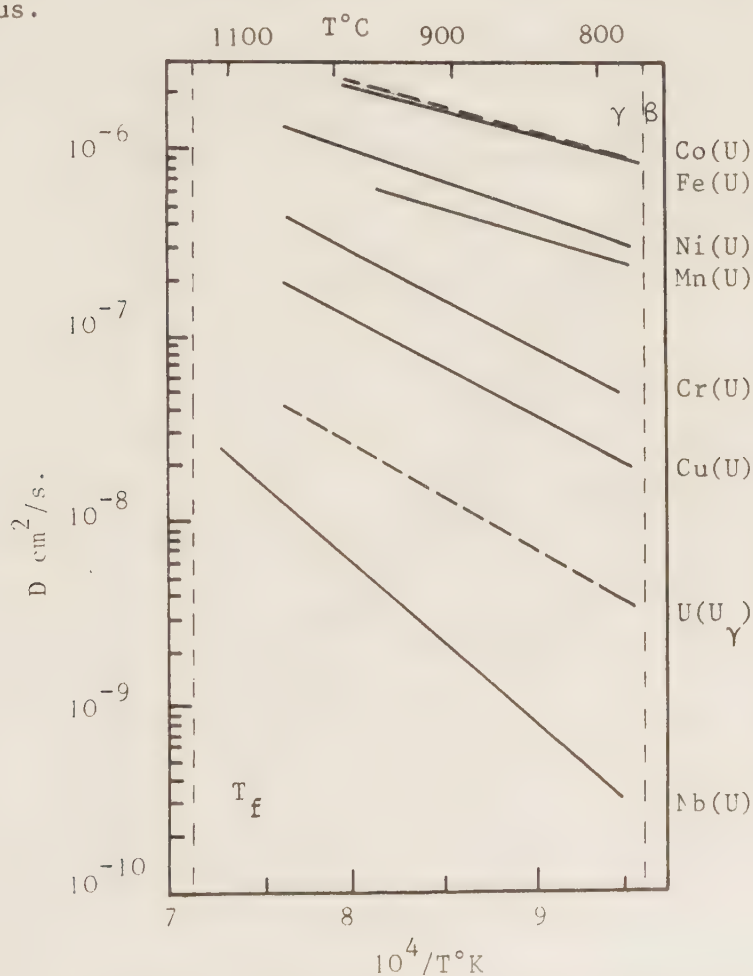


Fig. I-18 : Hétérodiffusion dans l'uranium γ

- Hétérodiffusion dans le vanadium

Parallèlement à l'autodiffusion du vanadium, PEART (20) a observé l'hétérodiffusion du fer au-dessous de 1200°C seulement. Alors que cette étude était en cours, MURDOCK et col (26) publiaient leurs résultats sur l'autodiffusion dans les alliages Ti-V cubiques centrés ; la diffusion du titane dans le vanadium pur semble présenter un comportement analogue à l'autodiffusion du vanadium.

COLEMAN et col (28) reprenaient ensuite l'étude de l'hétérodiffusion du fer mais cette fois dans tout le domaine de température correspondant à l'autodiffusion du vanadium.

Ces résultats sont présentés comparativement sur la figure I-19.

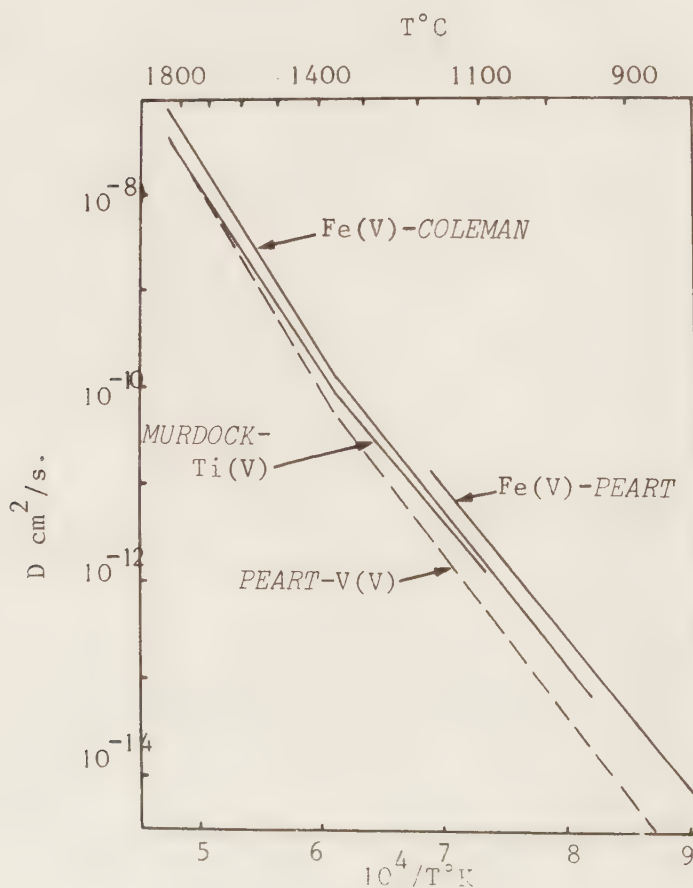


Fig. I-19 : Hétérodiffusion dans le vanadium

I-3.3. Conclusion

Les anomalies constatées en autodiffusion sont généralement mises en évidence en hétérodiffusion (courbures dans la représentation $\ln D = f(1/T)$, ou deux droites, dans le cas de Ti (V) et de Fe (V)), ce qui a été vu plus récemment.

D'autre part, une certaine analogie existe entre les séquences de diffusion, suggérant ainsi un effet de valence, comme le montre le tableau I-3.

Tableau I-3

<i>Séquences des valeurs de D dans :</i>				
Vanadium	Titane β	Zirconium β	Uranium γ	Niobium
Fe	Ni			
	Co	Co	Co	Co (PEART et col (29))
	Fe	Fe	Fe	Fe (PEART et col (29))
Ti	Cu			
				Cr (PELLEG (30))
				Ti (ROUX (37))
V	Mn		Mn	
	Cr	Cr	Cr	
			Cu	
	Ti	Zr	U	Nb (LUNDY et col (6))
	Nb	Nb	Nb	
	Mo	Mo		Mo (ROUX (43))
		W		W (ROUX (37))

↑
Valeurs de D croissantes

Cet effet de valence intervient aussi bien pour les métaux présentant des "anomalies" que pour un métal "normal" comme le niobium.

En outre, le fer et le cobalt diffusent très vite dans l'uranium et dans le niobium, traduisant peut être ainsi un autre mécanisme de diffusion.

I-4. CONCLUSIONS

Le choix de l'étude de la diffusion d'une série d'impuretés dans le vanadium semblait donc intéressant :

- aucune étude de ce genre n'avait été réalisée dans le vanadium,
- le comportement de ce métal en autodiffusion apparaissait également assez particulier.

Les résultats doivent permettre de préciser le ou les mécanismes d'échange intervenant dans le vanadium.

En fonction de l'étude des diagrammes d'équilibre et des possibilités expérimentales, problèmes qui seront envisagés au chapitre suivant, notre choix s'est arrêté sur une série d'éléments de transition faisant une suite cohérente (manganèse, fer, cobalt, nickel) et sur le cuivre. Les résultats pourront de plus être comparés aux séquences de diffusion exposées au tableau I-3.

CHAPITRE II

CHOIX DE LA TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

-o0o-

II-1. ETUDE DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DES DIFFERENTS SYSTEMES ENVISAGES

Avant toute recherche sur le comportement d'un élément étranger en faible teneur dans le vanadium et avant de choisir la ou les techniques expérimentales les mieux appropriées, il était nécessaire d'observer l'état des différents systèmes, c'est-à-dire l'étendue des solutions solides B-V, B caractérisant les éléments dont on veut étudier la diffusion dans le vanadium, dans le domaine de température envisagé pour les recuits (au-dessus de 1100°C pour éviter au maximum les effets parasites des courts-circuits).

Les observations qui suivent ont été effectuées à partir des ouvrages de HANSEN (31), d'ELLIOTT (32) et de SHUNK (33) et de la publication de DAIRE et col (34).

Nous nous sommes simplement attachés à vérifier que les solutions solides existent, côté vanadium, dans les conditions de température exigées.

II-1.1. Système Mn-V

La miscibilité entre le manganèse et le vanadium est pratiquement totale au-dessus de 1100°C. Seul, le solidus n'est pas défini du côté du vanadium.

II-1.2. Système Fe-V

La présence de fer dans le vanadium abaisse le point de fusion de ce métal jusqu'à 1470°C.

La phase α cubique centrée est conservée jusqu'à 40 % en atomes de fer dans le vanadium à 1100°C.

II-1.3. Système Co-V

A 1100°C, plus de 10 % en atomes de cobalt sont solubles dans le vanadium.

Vers 1400°C, la solubilité maximale atteint environ 27 % en atomes.

II-1.4. Système Ni-V

Ce système présente les mêmes analogies que le précédent.

A 1100°C, 18 % de niobium sont solubles dans le vanadium ; la solubilité maximale est de 24 % à 1320°C.

II-1.5. Système Cu-V

La solubilité du cuivre dans le vanadium est de l'ordre de 7 % en atomes à 1000°C. Elle atteint 8 % à 1530°C, solubilité maximale.

II-1.6. Conclusion

Pour chacun des systèmes, nous constatons que la solubilité des éléments dont nous voulons étudier la diffusion est importante, tout au moins dans le domaine des températures d'études envisageables. Nous pourrions donc effectuer les essais à partir de 1100°C et au-delà.

II-2. TECHNIQUES ENVISAGEES

Lorsque nous voulons étudier l'hétérodiffusion d'un élément B dans une matrice A, plusieurs techniques sont possibles :

- technique du couple différentiel A/AB, B étant faiblement dilué dans l'alliage,
- technique du film mince en "sandwich", comportant l'analyse par microsonde électronique,
- technique du film mince en surface, faisant appel à la méthode des traceurs radioactifs.

Si B n'est pas totalement soluble dans A, des difficultés nouvelles surgissent dans l'élaboration des alliages.

Les deux techniques basées sur le film mince restaient seules envisageables ; nous allons en examiner les différents aspects.

II-2.1. Première technique : les traceurs radioactifs

II-2.1.1. Principe

Nous déposons un film très mince d'un isotope radioactif A^* ou B^* sur une face d'un échantillon A. Après recuit de diffusion, nous suivons en profondeur la pénétration du radioélément dans le substrat.

Cette méthode, très couramment employée depuis qu'il est devenu facile de se procurer des isotopes radioactifs, a permis de calculer avec précision la plupart des coefficients d'autodiffusion et principalement de résoudre ce problème dans le cas où le soluté était très peu soluble dans le solvant.

II-2.1.2. Avantages de la technique traceurs

Le principal avantage est la très grande sensibilité de la méthode. En effet, chaque radioélément a son spectre d'énergie spécifique ; de très faibles quantités sont décelées par les détecteurs. On peut donc suivre aisé-

ment la pénétration à dilution infinie d'un élément B^* dans un cristal A. La précision est très bonne également sur les mesures de pénétration, que l'on fasse un pas à pas de l'ordre du micron ou de l'ordre de quelques centaines d'angströms.

II-2.1.3. Inconvénients de la technique traceurs

Toutefois, chacune de ces méthodes est destructive et l'analyse ne peut être effectuée qu'une seule fois sur l'échantillon lui-même.

D'autre part, les mesures de l'activité du radiotraceur sont effectuées :

- soit sur la surface de l'échantillon après abrasions successives, parallèles au front de diffusion,
- soit sur la section précédemment abrasée et soigneusement récupérée.

Dans chacun des cas, l'activité est mesurée sur l'ensemble de la surface. On intègre donc la diffusion dans les défauts du solide (joints de grains, sous-joints) à la diffusion en volume. Cet inconvénient est d'autant plus marqué que les températures de recuit sont faibles, car les phénomènes de diffusion intergranulaires sont alors prépondérants.

Toutefois, le premier critère de choix d'un radiotraceur reste que sa période soit compatible avec les durées de recuit et d'analyse prévues.

II-2.1.4. Problème des isotopes

Pour les différents systèmes que nous nous proposons d'étudier, le tableau II-1 présente les radioéléments correspondants qui seraient les plus pratiques à utiliser, compte-tenu de l'énergie de leur rayonnement et de leur période.

Le cuivre 64 a une période trop courte, incompatible avec les durées de recuit et de dépouillement.

Pour le nickel 63, c'est l'équipement de détection pour le rayonnement β qui nous manquait lorsque ces travaux ont été entrepris.

Tableau II-1

Isotopes les plus courants susceptibles d'être utilisés

Isotopes	Energie KeV	Rayonnement	Période
^{54}Mn	835	γ	310 j
^{59}Fe	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ 110 \\ 1 \ 290 \end{array} \right\}$	γ	45 j
^{60}Co	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ 332 \\ 1 \ 173 \end{array} \right\}$	γ	5,27 a
^{63}Ni	67	β^-	125 a
^{64}Cu	570	β^-	12,8 h

Une technique différente s'imposait donc pour ^{63}Ni et ^{64}Cu . La méthode traceurs nous aurait en outre obligés à utiliser des monocristaux aux basses températures.

II-2.2. Deuxième technique : microanalyseur électronique

II-2.2.1. Principe

Toujours par la méthode du film mince, une autre technique offre des possibilités intéressantes : la microsonde de Castaing.

La diffusion d'un film mince de B (non radioactif) est suivie dans A à l'aide du spectre X émis sous l'impact d'un faisceau électronique de 1 μm de diamètre.

II-2.2.2. Avantages de la technique microsonde

Une section de l'échantillon, perpendiculaire au front de diffusion, est amenée sous la sonde électronique.

La souplesse d'emploi du porte-échantillon permet d'éviter facilement les zones de diffusion intergranulaires et l'analyse est effectuée en toute certitude dans un seul grain.

Le couple de diffusion se présente généralement sous forme de "sandwich", ce qui permet de réaliser deux analyses sur le même axe, une de part et d'autre du plan initial de dépôt. De plus, cette méthode n'est pas destructive.

La mesure des distances de pénétration, à partir du plan de dépôt initial, est effectuée à l'aide du micromètre de l'optique de visée et est pratiquement sans erreur.

II-2.2.3. Inconvénients de la technique microsonde

Cette méthode est moins sensible que celle fondée sur la détection des traceurs radioactifs. Ce qui revient à dire que les concentrations limites analysables seront nécessairement plus élevées.

Mentionnons que pour les systèmes étudiés, la limite inférieure de concentration décelable était de l'ordre de 200 ppm, alors que le maximum mesuré au sommet du profil de concentration était souvent de l'ordre de 1 %.

Pour les très faibles solubilités en impuretés dans la matrice, cette technique sera tout-à-fait inutilisable.

II-2.3. Modes de préparation des dépôts minces

II-2.3.1. Technique traceurs

Le film mince actif est quelquefois obtenu par évaporation d'une goutte de la solution radioactive, mais le plus souvent par électrolyse d'une solution acide. Rarement, le dépôt est obtenu par évaporation - condensation de l'isotope pour des raisons évidentes de contamination de l'enceinte de travail.

La pureté d'un film obtenu dans de telles conditions peut être contestable, sauf pour la méthode évaporation thermique - condensation sous vide.

II-2.3.2. Technique microsonde

Les films minces non actifs nécessaires pour l'étude de l'hétéro-diffusion par microsonde peuvent être obtenus facilement et proprement par vaporisation thermique sous vide. De plus, la surface polie de l'échantillon - substrat subit un nettoyage par bombardement ionique juste avant la condensation du film. Celui-ci présente donc une bonne adhérence sur une surface dégazée.

II-2.3.3. Problème de l'évaporation des dépôts au cours du recuit de diffusion

Le film radioactif déposé sur une face d'un échantillon semi-infini aura d'autant plus tendance à se réévaporer sous vide au cours du traitement de diffusion que la tension de vapeur de l'élément qui le constitue sera élevée. Ce risque sera limité dans des fours sous atmosphère d'argon. Cette méthode entraîne alors d'autres risques de contamination pour l'échantillon.

Pour une expérience destinée à l'analyse à la microsonde, le film mince est généralement inséré entre deux échantillons semi-infinis soudés le long des faces recouvertes. Ce procédé, pratique pour la préparation de l'échantillon destiné à la microanalyse, offre l'avantage de limiter efficacement l'évaporation du dépôt sous vide au cours du recuit de diffusion.

II-2.4. Justification du choix de la technique microsonde

La très courte période de l'isotope cuivre 64, devant la durée des expériences, interdisait toute possibilité d'utilisation de cet élément en tant que traceur radioactif.

D'autre part, notre équipement de mesure des rayonnements nucléaires ne permettant l'analyse que des seules énergies électromagnétiques éle-

vées (γ), les études fondées sur le nickel 63 (rayonnement β^- de 67 KeV) étaient également impossibles.

L'expérience acquise dans notre Laboratoire (35) (36) (37), sur l'étude de la diffusion de films minces à l'aide du microanalyseur électronique, justifiait finalement le choix de cette méthode.

Il fut donc décidé d'étudier la diffusion des cinq éléments Mn, Fe, Co, Ni, Cu, à partir de films minces disposés en sandwich entre deux substrats de vanadium.

II-3. CONCLUSION

Une seule technique a été choisie : celle faisant appel à l'analyse par microsonde électronique . Quelques points ont été contrôlés par traceurs radioactifs.

Nous examinerons successivement, dans le troisième chapitre, la méthode de préparation des échantillons de vanadium et des films minces, les techniques de recuit et de mesures des températures et enfin, les méthodes d'analyses et de dépouillements.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

-000-

Les coefficients d'hétérodiffusion de manganèse, fer, cobalt, nickel et cuivre dans le vanadium ont été mesurés entre 1100°C et 1650°C et les paramètres de la diffusion ont été calculés pour chaque couple impureté - solvant.

III-1. MATERIAUX UTILISES

III-1.1. Le vanadium

Deux qualités de vanadium ont été utilisées dans cette étude :

- Du vanadium "*Materials Research Corporation*" purifié par fusion de zone dont les principales teneurs en impuretés sont présentées dans le tableau III-1.

Un échantillon a été analysé par chromatographie en phase gazeuse avant recuit (résultats cf. Tableau III-1).

Deux monocristaux "*M.R.C.*" ont été utilisés et leur analyse, selon le Fournisseur, est présentée au tableau III-1.

- Du vanadium "*Imphy*" ayant subi au Laboratoire six fusions au four à bombardement électronique en présence d'un bouton de titane-zirconium et dont les teneurs en impuretés mesurées par chromatographie gazeuse avant recuit sont exposées dans le tableau III-1.

Tableau III-1

Analyses du vanadium avant recuit (teneurs en ppm)

Origine	Solidification	H ₂	N ₂	O ₂	Résultats donnés par
M.R.C.	monocristalline	2	2	40	le Fournisseur
	polycristalline	3	3	112	
	polycristalline	134 ± 2	31 ± 5	85 ± 5	Chromatographie gazeuse
IMPHY	polycristalline	16 ± 3	87 ± 5	234 ± 30	

III-1.2. Les solutés

- Films minces non actifs

. le manganèse utilisé était évaporé à partir de manganèse électrolytique,

. le fer, à partir de copeaux provenant de barreaux ayant subi plusieurs passes en fusion de zone,

. le cobalt et le nickel, à partir de tournures de barreaux fournis par Johnson-Matthey,

. le cuivre à partir de limaille provenant d'un bloc d'origine Bristish Chemical Standards.

- Films minces radioactifs

. Pour le fer 59, on utilisait du chlorure ferrique d'activité spécifique 10 mCi/mg en solution HCl, commercialisé par le C.E.A.

. Pour le cobalt 60, c'est une solution HCl de chlorure de cobalt d'activité spécifique 5 mCi/mg, de même provenance, qui était employée.

III-2. REALISATION DES COUPLES DE DIFFUSION

III-2.1. Préparation des échantillons de vanadium

Le vanadium "M.R.C." se présentait sous forme de barreaux de 9 mm de diamètre. Des tranches d'environ 4 mm d'épaisseur ont donc été simplement découpées et polies mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée 6 μ sur une face. L'examen métallographique a révélé des grains très gros, quelquefois un seul par section.

A partir du vanadium "IMPHY" traité au four à bombardement électronique, des barreaux ont été tournés au diamètre 9 mm ; les sections polies montraient des grains de plusieurs millimètres.

Certaines pastilles ont subi un polissage électrolytique, notamment les monocristaux et quelques échantillons destinés à la diffusion de traceurs. Dans ces cas, la longueur des éprouvettes était de l'ordre de 17 mm.

III-2.2. Réalisation des films minces

- Films minces pour étude à la microsonde

Les films minces sont effectués par vaporisation thermique sous vide sur la face polie d'une pastille de vanadium.

Le manganèse s'évapore facilement à partir de résistors en tungstène ; ce dernier n'est pas soluble dans le manganèse liquide.

Par contre, les éléments fer, cobalt, nickel sont plus délicats à évaporer à partir de sources en tungstène. Ces trois éléments s'évaporent rapidement, un peu au-dessus de leur point de fusion, mais il ne faut pas dépasser 30 % en poids d'évaporant par rapport à la source de tungstène, sinon celui-ci passe rapidement en solution et risque de contaminer le dépôt mince.

Le cuivre s'évapore sans aucune difficulté sur une coupelle en molybdène.

Les faces polies de plusieurs pastilles cylindriques de vanadium, de diamètre et de hauteur moyenne respectivement 9 et 4 mm, peuvent être exposées simultanément à une distance de 5 cm de la source d'évaporation après nettoyage par bombardement ionique.

L'épaisseur des dépôts ainsi obtenus est de l'ordre de 2 000 à 5 000 angströms.

- Films minces pour étude par radio-traceurs

Les dépôts minces de fer 59 et de cobalt 60 sont réalisés par électrolyse.

Un cm³ de la solution HCl de l'isotope choisi est étendu dans une solution aqueuse, saturée en oxalate d'ammonium.

L'électrolyse a lieu avec une électrode en platine, sous une densité de courant d'environ 0,3 A/cm² en prenant la précaution que le pH de la solution reste acide, on ajoute au besoin quelques gouttes d'acides oxaliques.

L'épaisseur du dépôt réalisé en une minute est de l'ordre de 500 à 1000 angströms, sur la face polie d'un cylindre de vanadium préparé à cet effet.

II-2.3. Soudures

Pour des raisons de commodité de préparation des sections polies pour analyse à la microsonde, il s'est avéré nécessaire de présenter les échantillons avec le plan de dépôt pris en sandwich entre deux pastilles du substrat. Ainsi, aucun effet d'arrondi dû au polissage ne vient affecter la zone de l'origine des abscisses.

Nous réalisons une soudure de deux pastilles de vanadium le long de leurs faces recouvertes, afin d'obtenir un bon accrochage avant introduction dans le four de recuit. Pour cela, elles sont maintenues sous une légère pression dans une presse à vis et chauffées sous vide, meilleure que 10⁻⁵ Torr, pendant 1 heure à 700°C.

Nous vérifions facilement à la microsonde qu'il n'y a pas eu diffusion du film dans les substrats.

III-3. RECUITS DE DIFFUSION

III-3.1. Fours - Procédés d'enfournement

Quatre fours différents ont été utilisés pour effectuer les traitements de diffusion.

- Les recuits à 1077°C et 1153°C ont été effectués dans un four Adamel à tube d'alumine fonctionnant sous vide de 10^{-6} Torr. Les écarts maximaux de température introduits pour le four étaient de $\pm 4^{\circ}\text{C}$.

- Entre 1211°C et 1420°C , deux fours à tube d'alumine, l'un à résistance de kanthal, l'autre à résistance de carbure de silicium, fonctionnaient soit sous vide meilleur que 10^{-5} Torr, soit sous argon purifié. La régulation en température était de l'ordre de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Les échantillons étaient disposés dans un creuset en alumine, fixé à la gaine du thermocouple de mesure ; l'extrémité étanche de celle-ci, en alumine également, plongeait dans le creuset au niveau des échantillons.

- De 1420°C à 1617°C , les recuits ont été effectués dans un four métallique à résistor de tungstène fonctionnant sous un vide meilleur que 10^{-6} Torr. L'inertie thermique très faible permettait des montées et des descentes en température très rapides devant la durée des recuits. Le maintien isotherme s'effectuait par alimentation du four sous tension constante. Le creuset était cette fois en tantale massif et permettait à la fois la mesure de la température par pyrométrie optique et par couples thermo-électriques.

III-3.2. Influencé de l'atmosphère

Avec les températures de 1292°C et 1420°C , nous avons un recoupe-

ment dans l'utilisation des différents fours, ce qui permet de comparer l'influence éventuelle de l'atmosphère résiduelle.

D'autre part, un recuit de diffusion de deux monocristaux a été effectué à 1344°C sous vide de 10^{-6} Torr dans un four à tube d'alumine et dans les conditions suivantes : l'un des échantillons était enveloppé dans une feuille de niobium, elle-même entourée d'une feuille de zirconium ; l'affinité à chaud du zirconium pour : carbone, azote, oxygène, étant supérieure à celle du vanadium (38). La feuille de niobium protégeait le vanadium de toute réaction avec le zirconium.

L'autre échantillon était simplement posé sur une nacelle de niobium, donc exposé à l'atmosphère résiduelle du four.

L'importance des teneurs résiduelles en impuretés interstitielles gazeuses sera examinée par la suite.

III-3.3. Mesures des températures

Etant donné l'importance de la précision des températures, celle-ci étaient enregistrées par un thermocouple platine/platine rhodié 10 % jusqu'à 1420°C. Pour chaque recuit, la valeur enregistrée était systématiquement comparée à celle donnée par un thermocouple fourni par la Société MECI avec deux points d'étalonnage (1100°C et 1350°C).

L'erreur sur le repérage des températures n'excédait pas $\pm 2^\circ\text{C}$.

Mesures par pyrométrie optique

Pour les recuits effectués au-delà de 1420°C, les repérages de température étaient effectués par pyrométrie optique avec recoupement des mesures à l'aide de thermocouples. La visée pyrométrique se faisait sur un trou borgne cylindrique de longueur $L = 10$ mm et de diamètre $\varnothing = 1$ mm, percé dans le creuset en tantale selon un dessin établi par ROUX (37). D'après QUINN (39), un tel trou, caractérisé par le rapport $L/\varnothing = 10$, aura une émissivité pour la longueur d'onde utilisée $\lambda = 0,655 \mu$ au moins égale à 0,998 du corps noir si l'on suppose que les parois du trou sont parfaitement réfléchissantes.

La visée s'effectuait au travers d'un hublot en quartz transparent, dont le coefficient de transmission a été déterminé au Laboratoire National d'Essais.

Le pyromètre utilisé est étalonné périodiquement dans ce Laboratoire.

L'incertitude sur les mesures pyrométriques ne dépassait pas $\pm 5^{\circ}\text{C}$ dans ce domaine de températures.

Afin d'éviter une erreur systématique entre les deux méthodes de mesure, cinq points de comparaison ont été vérifiés : à 1292°C , 1335°C , 1420°C , 1518°C et 1587°C . Le thermocouple de mesure pénétrait alors dans le creuset en tantale massif jusqu'à 5 mm du trou de visée pyrométrique.

III-4. ANALYSES

III-4.1. Analyse ponctuelle par microsonde

La validité de l'utilisation du microanalyseur de Castaing pour la détermination des coefficients d'hétérodiffusion a déjà été démontrée au cours de plusieurs études (35 à 37) (40).

III-4.1.1. Choix des conditions d'analyse

Pour que la précision des mesures soit la plus grande possible, nous devons essayer d'optimiser deux facteurs :

- la sensibilité, qui est le rapport de l'intensité du rayonnement X analysé au bruit de fond émis par l'échantillon,
- l'amplitude des corrections à apporter aux résultats de première approximation donnés par la microsonde.

Les conditions d'analyse, présentées dans le tableau III-2, ont été choisies de telle sorte que la sensibilité soit aussi grande et les corrections aussi faibles que possible. Les raies K_{α_1} utilisées étaient analysées par un quartz 10 $\bar{1}1$ et les bruits de fond correspondant à chaque analyse étaient mesurés sur le vanadium de l'échantillon lui-même, hors de la zone de

diffusion. Ceci offre l'avantage, pour les dosages de très faibles te-
neurs, de fournir rigoureusement le même angle d'émergence pour tous les
rayons X, issus de l'échantillon.

Tableau III-2

Conditions d'analyse à la microsonde

Elément analysé	T H T sonde (kV)	Intensité raie K C/s α_1	Sensibilité Raie/B.F.
Mn	24	2 700	600
Fe	24	2 850	530
Co	24	2 800	480
Ni	24	2 770	380
Cu	28	3 970	350

III-4.1.2. Choix de la zone d'analyse

Une section polie de l'échantillon traité, perpendiculairement au
plan de dépôt initial, est placée sous le faisceau électronique, de telle
sorte que le rayonnement reçu par le cristal du spectrographe soit issu
d'un plan de composition uniforme, c'est-à-dire parallèle au front de
diffusion.

L'homogénéité de la diffusion est contrôlée par des balayages liné-
aires perpendiculaires et parallèles à l'interface initiale avec enregistre-
ment de l'intensité du rayonnement caractéristique du soluté.

Les balayages parallèles à l'interface, effectués juste au front de
diffusion, permettent de déceler éventuellement l'accroissement de concen-
tration le long des joints de grains et donc, de choisir pour l'analyse
les zones de diffusion en volume.

Les enregistrements d'intensité, perpendiculaires à l'interface, montrent, aux corrections près, le profil des concentrations dans la direction de la diffusion et doivent être superposables pour un même échantillon.

III-4.1.3. Procédure d'analyse et précision

La courbe concentration-pénétration est tracée à l'aide de comptages tous les 5 ou 10 μm sur une ligne perpendiculaire à l'interface ; chaque valeur de concentration en soluté est donnée par la moyenne de 3 à 5 comptages de 100 à 300 s, en des points voisins sur la même abscisse, le volume analysé étant de l'ordre du micron-cube.

De plus, une mesure d'étalonnage sur les témoins purs, ainsi qu'une mesure de bruit de fond, sont effectuées entre chaque abscisse.

Le nombre élevé de comptages sur une même abscisse se justifiait pour deux raisons : possibilité d'éliminer éventuellement un comptage aberrant par suite d'un petit défaut de surface par exemple et mesure d'intensités aussi élevées que possible, afin de diminuer l'erreur statistique due à la répartition aléatoire des photons X dans le temps. Dans ces conditions, pour des concentrations de l'ordre de 1 %, la précision des mesures est de 2 % ; pour des concentrations de l'ordre de 0,1 %, elle est de 5 % et pour les concentrations de 0,01 %, elle est de 30 %. On peut donc facilement doser des concentrations de 200 ppm pour les systèmes étudiés.

III-4.2. Analyse par radiotraceurs

Afin de compléter la méthode d'analyse par microsonde et de prouver sa validité, quelques déterminations de coefficients de diffusion du fer et du cobalt ont été effectuées par la méthode des traceurs radio-actifs.

III-4.2.1. Choix des conditions d'analyse

Le rayonnement γ du fer 59 présente, outre le front Compton, deux pics à 1,10 et 1,29 MeV ; le spectre du rayonnement du cobalt 60 lui est semblable avec deux pics à 1,17 et 1,33 MeV.

L'ensemble de mesures comporte un cristal-puits (scintillateur NaI "Tl"), un photomultiplicateur suivi d'un adaptateur d'impédance et d'un amplificateur. Un tiroir discriminateur d'énergie monocanal réglable permet de tracer les spectres et de sélectionner les pics.

On choisit de préférence le pic de plus grande intensité relative, soit 1,10 MeV pour ^{59}Fe et 1,17 MeV pour ^{60}Co .

Les impulsions sont ensuite reçues sur l'échelle de comptage commandée par un tiroir pré-temps, pré-coups.

III-4.2.2. Procédure d'analyse et précision

Après recuit de diffusion, on enlève latéralement et sur la face opposée au plan de dépôt une épaisseur de 1 mm environ pour éliminer la zone influencée par la diffusion superficielle.

Les profils intensités - distance sont déterminés par la méthode de l'activité résiduelle, dite de GRUZIN (41). Par abrasions successives, parallèles au plan de dépôt, on enlève facilement des épaisseurs inférieures à 5 μm , mesurées par pesées à la micro-balance METTLER, ceci à l'aide d'un abrasimètre de précision CEA - Type 2224.

Une source étalon permet de tracer le spectre du rayonnement et joue le rôle de témoin au cours de l'analyse. Les comptages peuvent se faire sans inconvénients sur de longues durées, ce qui permet de tracer, avec une grande précision, les courbes de pénétration, notamment à faible concentration, très inférieure à 200 ppm, limite de détection au microanalyseur électronique.

III-4.3. Dépouillement des analyses

III-4.3.1. Dépouillement des résultats microsonde

Après analyse, on porte le logarithme des intensités relatives en fonction de la distance. La courbe moyenne passant par les points expérimentaux est une parabole (*figure III-1*), dont l'axe précise l'origine des abscisses ; la verticalité de l'axe vérifie la symétrie de la diffusion. On dispose ainsi des résultats de deux analyses, une de chaque côté de l'interface

de soudure.

Nous reportons ensuite le logarithme des intensités relatives en fonction du carré de la distance à l'origine ; les deux demi-paraboles se superposent normalement en une droite de pente $-\frac{1}{4Dt}$, selon la première solution (Eq. [5]) de la seconde loi de Fick (Eq. [3]). D'où évaluation immédiate de D qui a été calculé par la méthode des moindres carrés. Compte tenu de la précision observée sur les analyses, l'erreur sur D n'excède pas 10 %.

Quelques exemples de courbes intensités relatives-pénétration sont présentés sur les figures III-2 à III-6.

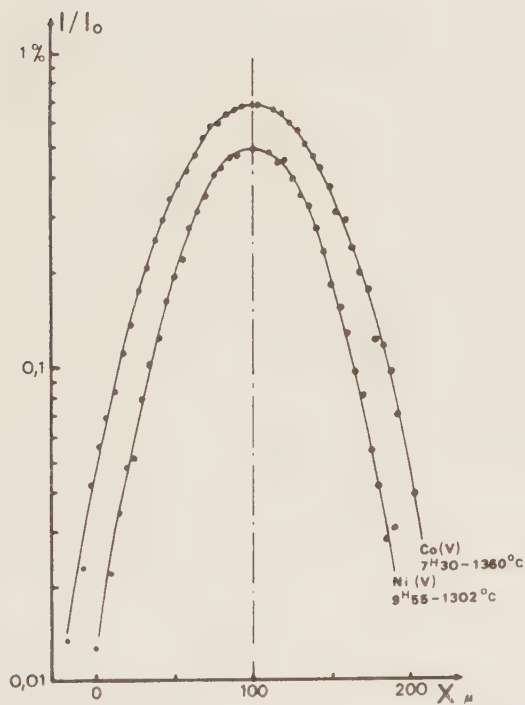


Figure III-1

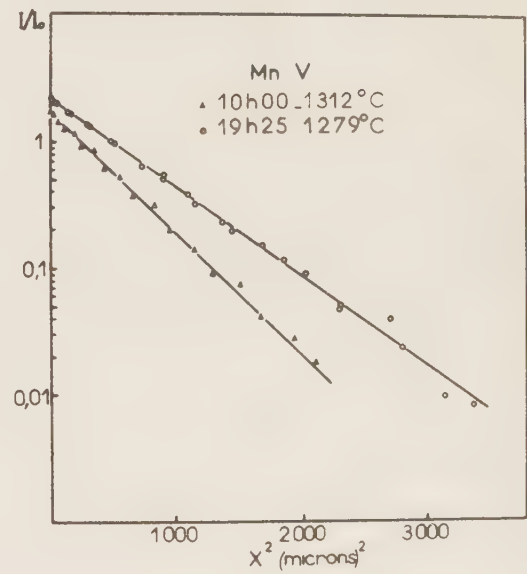


Figure III-2

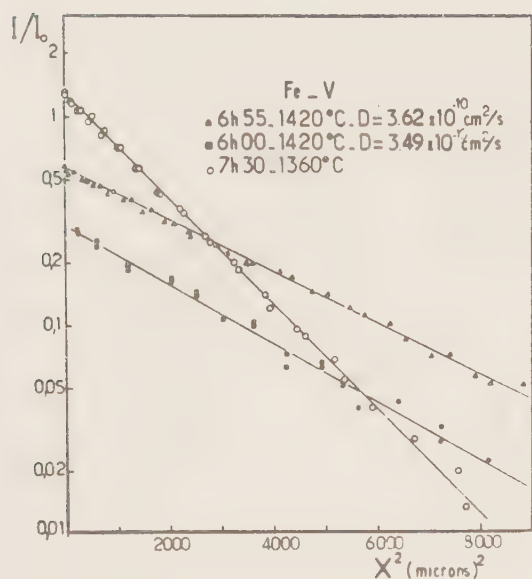


Figure III-3

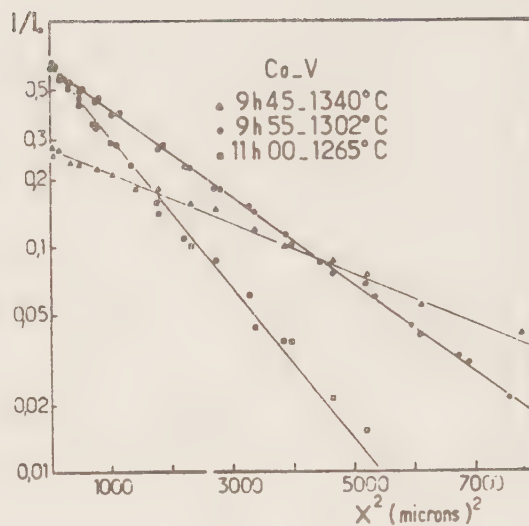


Figure III-4

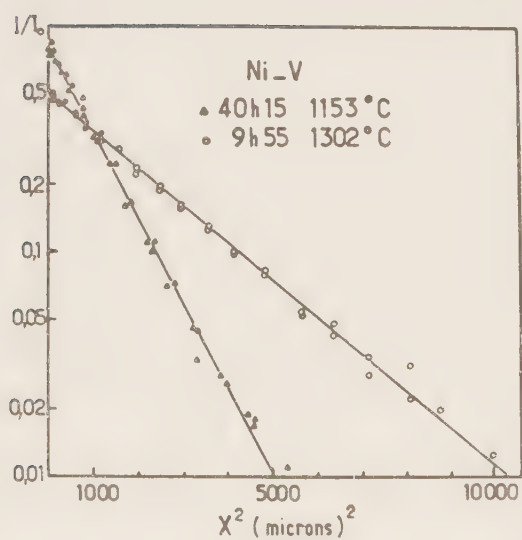


Figure III-5

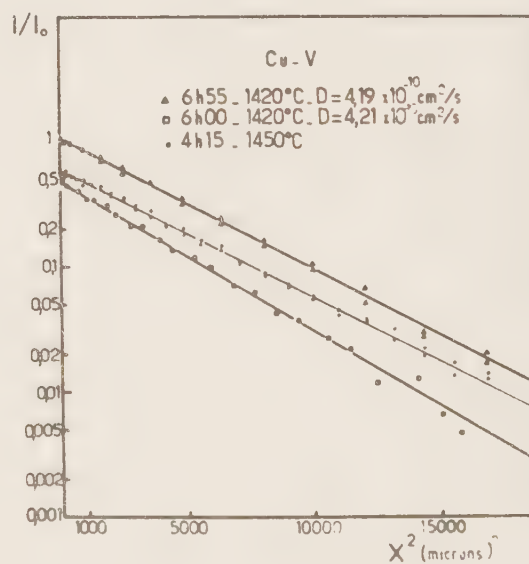


Figure III-6

Remarque 1 :

Nous observons, sur ces figures, que les concentrations massiques maximales déduites des intensités relatives, à l'aide des courbes de correction de la *figure III-7*, sont comprises entre 0,3 et 2 %. Nous avons vérifié que ces concentrations maximales sont compatibles avec la détermination d'un coefficient de diffusion à dilution infinie. En effet, sur la *figure III-3*, sont reproduites deux courbes de pénétration obtenues sur deux couples Fe-V, recuits à la même température : 1420°C. Les concentrations maximales sont respectivement : 0,75 et 0,45 %, et les valeurs correspondantes des coefficients de diffusion sont de 3,62 et 3,49 . 10⁻¹⁰ cm²/s.

Un autre exemple est donné par la *figure III-5*. Deux couples Cu-V, ayant subi également un recuit à 1420°C, présentent des concentrations maximales de 1,6 et 0,7 % et leurs valeurs correspondantes des coefficients de diffusion sont de 4,19 et 4,21 . 10⁻¹⁰ cm²/s.

Remarque 2 :

Le coefficient de diffusion est donné par la pente de la droite $\ln c = f(x^2)$ (cf. Eq. [5]) ; or nous avons porté le logarithme des intensités relatives, (rapport de I échantillon à I₀ étalon), fournies par la microsonde. Ceci est valable, car aux faibles teneurs, la concentration est proportionnelle à l'intensité relative :

$$c = k (I / I_0) \quad (\text{III-1})$$

k est bien une constante, tout au moins jusqu'à 2 % dans les systèmes étudiés, comme le montre la *figure III-7* établie selon les calculs effectués par RUSTE (42) de 0,1 en 0,1 %.

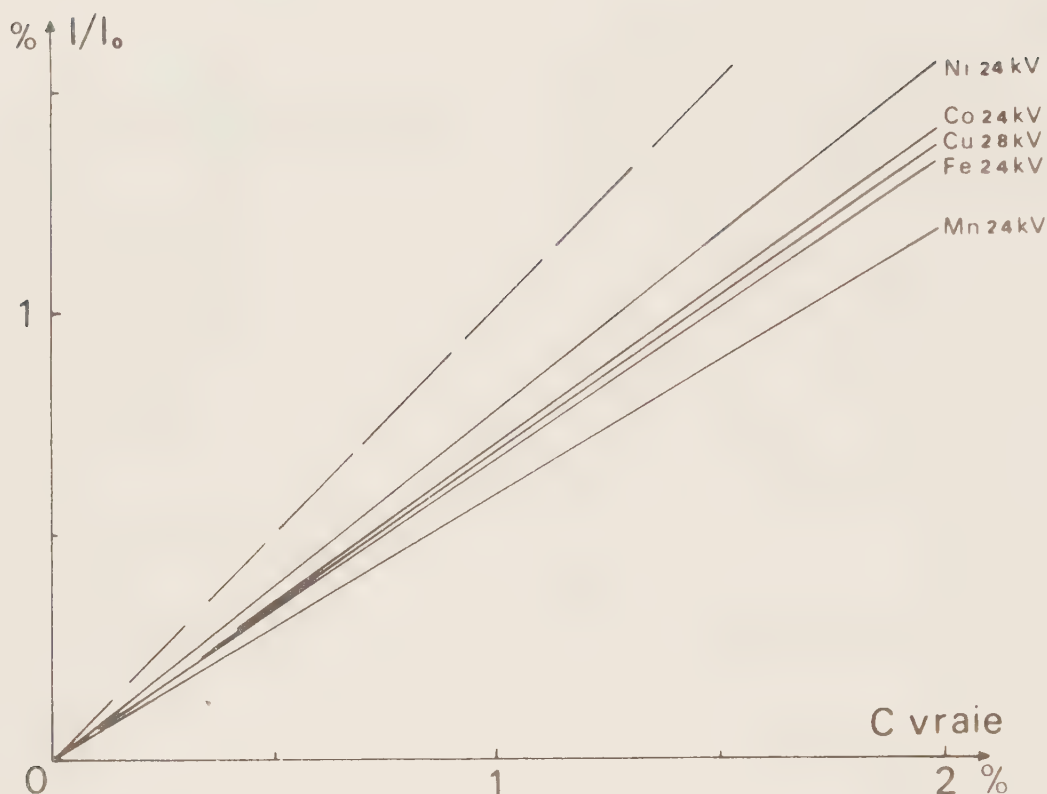


Fig. III-7 : Variation de l'intensité relative microsonde en fonction de la concentration vraie

III-4.3.2. Dépouillement des résultats traceurs - radio-actifs

A la géométrie des échantillons, correspond la deuxième solution (Eq. [6]) de la seconde loi de Fick. Mais la valeur de la concentration à la distance x du plan de dépôt n'étant pas mesurable directement par la méthode des radiotraceurs, nous cherchons à obtenir une courbe expérimentale de la pénétration qui sera basée sur la décroissance de l'activité résiduelle de l'échantillon après chaque abrasion.

Pour un échantillon semi-infini, l'activité du traceur peut être représentée par l'aire limitée par une demi-courbe de gauss, proportionnelle au profil des concentrations, et ses deux axes de coordonnée ; celui des ordonnées étant la trace du plan initial de dépôt.

L'activité résiduelle à l'abscisse n est donnée par la relation :

$$I_n = A \int_{x_n}^{\infty} \exp \left(- \frac{x^2}{4 Dt} \right) \exp \left[- \mu (x - x_n) \right] dx \quad (\text{III-2})$$

x_n étant l'épaisseur abrasée,

μ le coefficient d'absorption de la radiation par le solvant,

A une constante.

Dans le cas des rayonnements γ de ^{59}Fe et ^{60}Co , l'absorption par le vanadium est négligeable ; nous mesurons donc l'activité résiduelle intégrale de l'échantillon. Le taux de comptage initial est donné par :

$$I_o = A \int_0^{\infty} \exp \left(- \frac{x^2}{4 Dt} \right) dx = A \sqrt{\pi Dt} \quad (\text{III-3})$$

Après abrasion, jusqu'à la distance $x = n$, l'activité résiduelle est :

$$I_n = A \int_{x_n}^{\infty} \exp \left(- \frac{x^2}{4 Dt} \right) dx \quad (\text{III-4})$$

Le rapport de ces deux expressions s'écrit :

$$\frac{I_n}{2 I_o} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{2Dt}} \int_{x_n}^{\infty} \exp \left(- \frac{x^2}{4 Dt} \right) dx \quad (\text{III-5})$$

Cette fonction est de la forme de l'intégrale d'une loi de gauss. Si nous portons $I_n/2 I_o$ en fonction de x , sur du papier à échelle gauss-arithmétique, nous obtenons une droite de pente $\frac{1}{\sqrt{2Dt}}$ qui permet de calculer le coefficient de diffusion.

Quelques courbes sont ainsi représentées sur les figures III-8 à III-10* pour ^{60}Co et sur les figures III-11 à III-13* pour ^{59}Fe .

* Nota : Les courbes III-8, III-9, III-11 sont le résultat des travaux de J. RUSTE (43)

La très faible dispersion des analyses permet de calculer, avec une grande précision, les valeurs de D.

Dans le dernier chapitre, nous allons examiner les résultats, système par système, obtenus à l'aide des deux techniques que nous venons de développer. $\frac{I_n}{2I_0}$

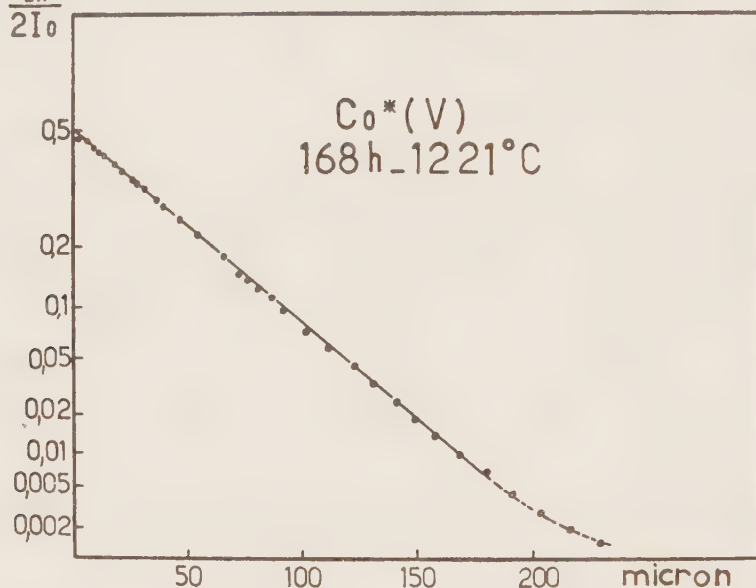


Figure III-8

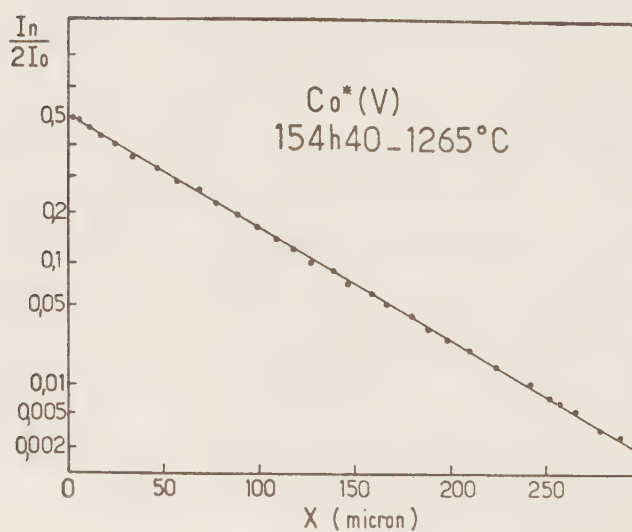


Figure III-9

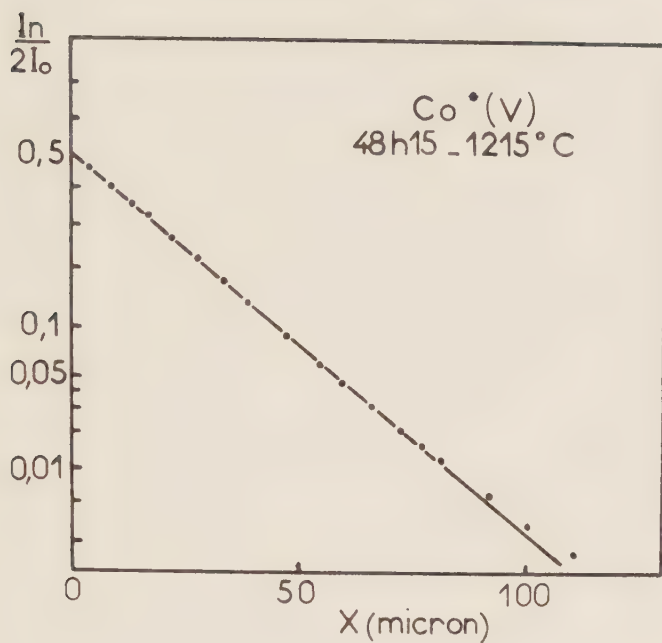


Figure III-10

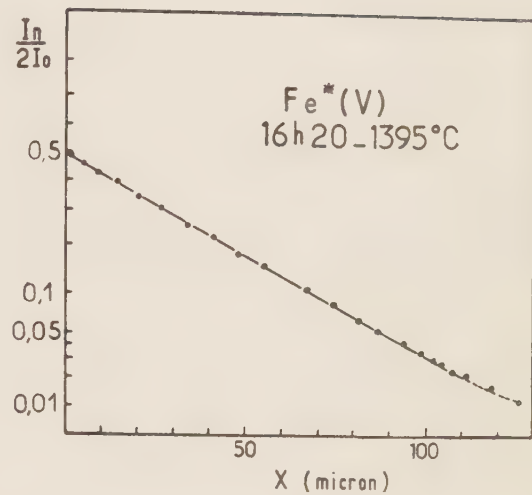


Figure III-11

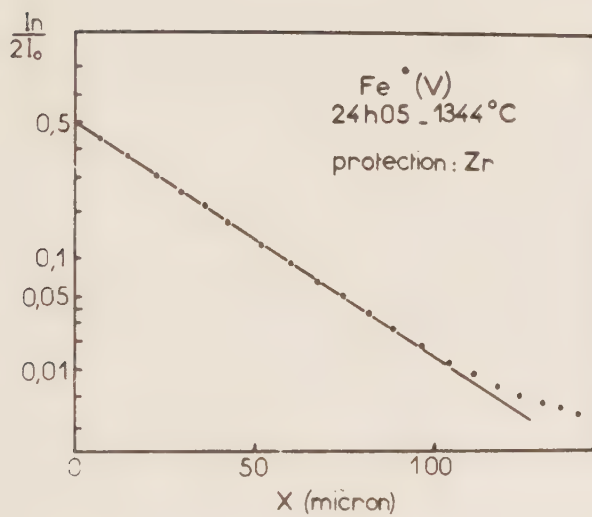


Figure III-12

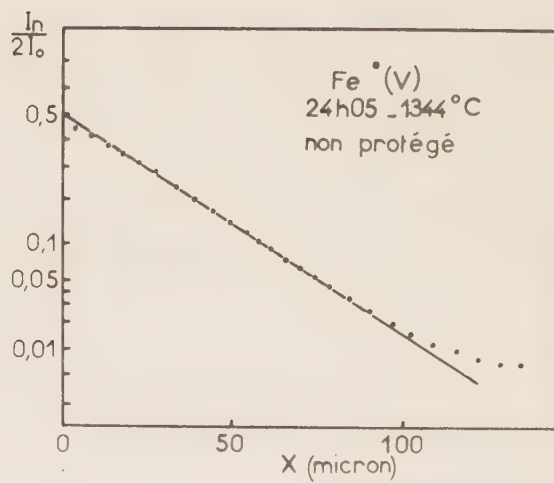


Figure III-13



CHAPITRE IV

RÉSULTATS et DISCUSSION

-o0o-

IV-1. TABLEAUX RECAPITULATIFS ET REPRESENTATION DES RESULTATS

IV-1.1. Valeurs des coefficients de diffusion en fonction de la température

Pour chaque système, l'ensemble des valeurs des coefficients de diffusion, en fonction de la température, est rassemblé dans les tableaux IV-1 à IV-5.

Dans le tableau IV-6, sont rassemblés les résultats d'hétéro-diffusion du niobium et du molybdène dans le vanadium, obtenus antérieurement dans notre Laboratoire (44) (45).

Les valeurs des coefficients de diffusion ont été calculées par la méthode des moindres carrés à partir des résultats expérimentaux concentration - pénétration.

Tableau IV-1

Diffusion du Manganèse dans le Vanadium

Vanadium (Origine)	Conditions de recuit	Températures (°C)	Durée	D cm ² /s.
Mapren	Vide	1211	18 h 35	$(6,26 \pm 0,20) \times 10^{-12}$
Imphy	Argon	1263	11 h	$(1,42 \pm 0,04) \times 10^{-11}$
Imphy	Argon	1279	19 h 25	$(2,22 \pm 0,04) \times 10^{-11}$
Imphy	Argon	1312	10 h	$(3,24 \pm 0,09) \times 10^{-11}$
Imphy	Vide	1360	7 h 30	$(7,21 \pm 0,22) \times 10^{-11}$
Mapren	Argon	1420	6 h 55	$(1,91 \pm 0,10) \times 10^{-10}$
Mapren	Vide	1420	6 h	$(1,55 \pm 0,05) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1450	4 h 15	$(3,08 \pm 0,10) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1617	1 h 35	$(2,29 \pm 0,11) \times 10^{-9}$

Tableau IV-2

Diffusion du Fer dans le Vanadium

Vanadium (Origine)	Conditions de recuit	Température (°C)	Durée	D cm ² /s.
Imphy	Vide	1077	112 h 30	$(1,24 \pm 0,03) \times 10^{-12}$
Imphy	Vide	1077	239 h 30	$(1,28 \pm 0,26) \times 10^{-12}$
Imphy	Vide	1153	40 h 15	$5,55 \times 10^{-12}$
Mapren	Vide	1211 (1)	18 h 35	$1,53 \times 10^{-11}$
Imphy	Vide	1230	18 h 30	$(2,23 \pm 0,09) \times 10^{-11}$
Mapren	Argon	1255	20 h 30	$3,30 \times 10^{-11}$
Mapren } Imphy }	Vide	1265	11 h	$\left\{ \begin{array}{l} (3,53 \pm 0,15) \times 10^{-11} \\ (3,90 \pm 0,21) \times 10^{-11} \end{array} \right.$
Imphy } Mapren }	Argon	1290	20 h	$\left\{ \begin{array}{l} (5,72 \pm 0,24) \times 10^{-11} \\ (5,70 \pm 0,24) \times 10^{-11} \end{array} \right.$
Mapren } Imphy }	Vide $5 \cdot 10^{-7}$	1292	20 h 45	$\left\{ \begin{array}{l} (5,58 \pm 0,18) \times 10^{-11} \\ (5,68 \pm 0,10) \times 10^{-11} \end{array} \right.$
Imphy	Vide	1302 (1)	9 h 55	$(6,87 \pm 0,23) \times 10^{-11}$
Imphy	Argon	1312	10 h	$(7,99 \pm 0,60) \times 10^{-11}$
Imphy	Vide	1340	9 h 45	$(1,32 \pm 0,03) \times 10^{-10}$
Mapren } (mono- cristaux)	Vide	$\left\{ \begin{array}{l} 1344^{*(2)} \\ 1344^{*(3)} \end{array} \right\} (1)$	24 h 05	$\left\{ \begin{array}{l} 1,18 \times 10^{-10} \\ 1,20 \times 10^{-10} \end{array} \right.$
Imphy	Vide	1360	7 h 30	$(1,63 \pm 0,05) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1395*	16 h 20	$2,47 \times 10^{-10}$
Imphy	Argon	1420	6 h 55	$(3,62 \pm 0,11) \times 10^{-10}$
Mapren	Vide	1420 (1)	6 h	$(3,49 \pm 0,38) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1450	4 h 15	$(6,20 \pm 0,40) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1515	2 h 30	$(1,25 \pm 0,10) \times 10^{-9}$
Imphy	Vide	1617	1 h 35	$(4,86 \pm 0,30) \times 10^{-9}$

* Analyse par traceurs radioactifs

(1) Analyse des impuretés interstitielles gazeuses après recuit (cf. Tableau IV-8)

(2) Monocristal non protégé

(3) Monocristal protégé par zirconium

Tableau IV-3

Diffusion du Cobalt dans le Vanadium

Vanadium (Origine)	Conditions de recuit	Température (°C)	Durées	D cm ² /s.
Imphy	Vide	1077	112 h 30	$3,57 \times 10^{-12}$
Imphy	Vide	1153	40 h 15	$1,69 \times 10^{-11}$
Imphy	Argon	1202 ^{*(1)}	95 h 30	$3,17 \times 10^{-11}$
Mapren	Vide	1211	18 h 35	$4,20 \times 10^{-11}$
Imphy	Vide ⁽²⁾	1216 [*]	48 h 15	$3,62 \times 10^{-11}$
Mapren	Vide	1221 ^{*(1)}	168 h	$4,24 \times 10^{-11}$
Imphy	Argon	1263	11 h	$8,50 \times 10^{-11}$
Mapren	Vide	1265 ^{*(1)}	154 h 40	$9,37 \times 10^{-11}$
Imphy	Vide	1302	9 h 55	$(1,61 \pm 0,14) \times 10^{-10}$
Imphy	Argon	1306 ^{*(1)}	23 h	$1,64 \times 10^{-10}$
Imphy	Argon	1340	9 h 45	$(2,84 \pm 0,07) \times 10^{-10}$
Imphy	Argon	1360	7 h 30	$(3,44 \pm 0,06) \times 10^{-10}$
Imphy	Argon	1420	6 h 55	$(7,15 \pm 0,16) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1450	4 h 15	$(1,12 \pm 0,04) \times 10^{-9}$
Imphy	Vide	1505	1 h 35	$(2,16 \pm 0,14) \times 10^{-9}$
Mapren	Vide	1610	1 h 05	$8,14 \times 10^{-9}$

* Analyses par traceurs radioactifs
de Co

(1) Résultats de RUSTE (43)

(2) En présence de zirconium

Tableau IV-4

Diffusion du Nickel dans le Vanadium

Vanadium (Origine)	Conditions de recuit	Températures(°C)	Durées	D cm ² /s.
Imphy	Vide	1077	112 h 30	$(5,08 \pm 0,06) \times 10^{-12}$
Imphy	Vide	1153	40 h 15	$(1,97 \pm 0,02) \times 10^{-11}$
Imphy	Vide	1230	18 h 30	$(6,72 \pm 0,16) \times 10^{-11}$
Imphy	Argon	1263	11 h	$(9,87 \pm 0,45) \times 10^{-11}$
Imphy	Vide	1302	9 h 55	$(1,70 \pm 0,06) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1340	9 h 45	$(3,64 \pm 0,12) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1360	7 h 30	$(4,19 \pm 0,14) \times 10^{-10}$
Imphy	Argon	1420	6 h 55	$(8,53 \pm 0,33) \times 10^{-10}$
Mapren	Vide	1420	6 h	$8,25 \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1450	4 h 15	$(1,45 \pm 0,05) \times 10^{-9}$
Imphy	Vide	1505	1 h 35	$(2,53 \pm 0,18) \times 10^{-9}$
Mapren	Vide	1610	1 h 05	$1,00 \times 10^{-8}$

Tableau IV-5

Diffusion du Cuivre dans le Vanadium

Vanadium (Origine)	Conditions de recuit	Températures(°C)	Durées	D cm ² /s.
Imphy	Vide	1077	352 h	$(1,48 \pm 0,05) \times 10^{-12}$
Imphy	Vide	1153	40 h 15	$6,30 \times 10^{-12}$
Mapren	Vide	1211	18 h 35	$(1,89 \pm 0,04) \times 10^{-11}$
Imphy	Vide	1230	18 h 30	$(2,60 \pm 0,07) \times 10^{-11}$
Imphy	Vide	1255	20 h 30	$(3,90 \pm 0,10) \times 10^{-11}$
Imphy } Mapren }	Vide	1265	11 h	$\left\{ \begin{array}{l} 4,25 \times 10^{-11} \\ 4,15 \times 10^{-11} \end{array} \right.$
Imphy	Argon	1279	19 h 25	$5,10 \times 10^{-11}$
Imphy	Argon	1290	20 h	$(6,56 \pm 0,22) \times 10^{-11}$
Imphy	Vide	1340	9 h 45	$(1,48 \pm 0,05) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1360	7 h 30	$(1,80 \pm 0,03) \times 10^{-10}$
Imphy	Argon	1420	6 h 55	$(4,19 \pm 0,10) \times 10^{-10}$
Mapren	Vide	1420	6 h	$(4,21 \pm 0,09) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1450	4 h 15	$(6,89 \pm 0,18) \times 10^{-10}$
Imphy	Vide	1515	2 h 30	$(1,49 \pm 0,05) \times 10^{-9}$
Imphy	Vide	1617	1 h 35	$(5,57 \pm 0,25) \times 10^{-9}$

Tableau IV-6

Diffusion du Molybdène et du Niobium dans le Vanadium

Systèmes	Températures (°C)	D cm ² /s.	Références
Nb (V)	1400	$1,2 \times 10^{-10}$	(37)
	1450	$3,2 \times 10^{-10}$	
	1530	$7,2 \times 10^{-10}$	
	1650	$3,7 \times 10^{-9}$	
	1680	$5,8 \times 10^{-9}$	
	1750	$1,4 \times 10^{-8}$	
Mo (V)	1530	$1,48 \times 10^{-10}$	(45)
	1650	$9,5 \times 10^{-10}$	
	1750	$4,5 \times 10^{-9}$	

IV-1.2. Représentation des résultats système par système

Les figures IV-1 à IV-5, relatives à chaque tableau, présentent, pour chaque système, les variations du logarithme de D en fonction de l'inverse de T.

Les courbes tracées au plus près des points expérimentaux permettent, dans chacun des cas, d'interpréter les résultats par deux droites d'Arrhénius. En effet, pour chacun des systèmes, trois valeurs au moins de D s'écartent systématiquement par excès de la droite d'Arrhénius, extrapolée au-dessus de 1400°C.

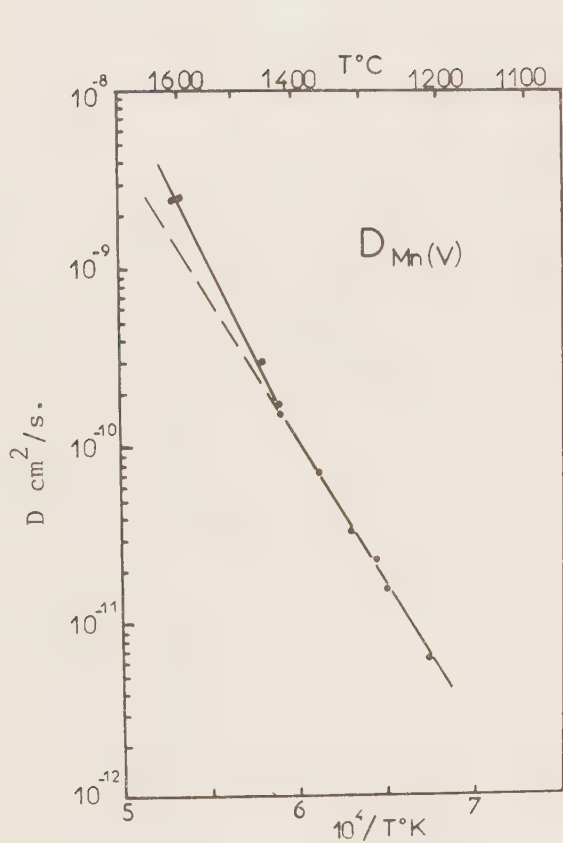


Fig. IV-1

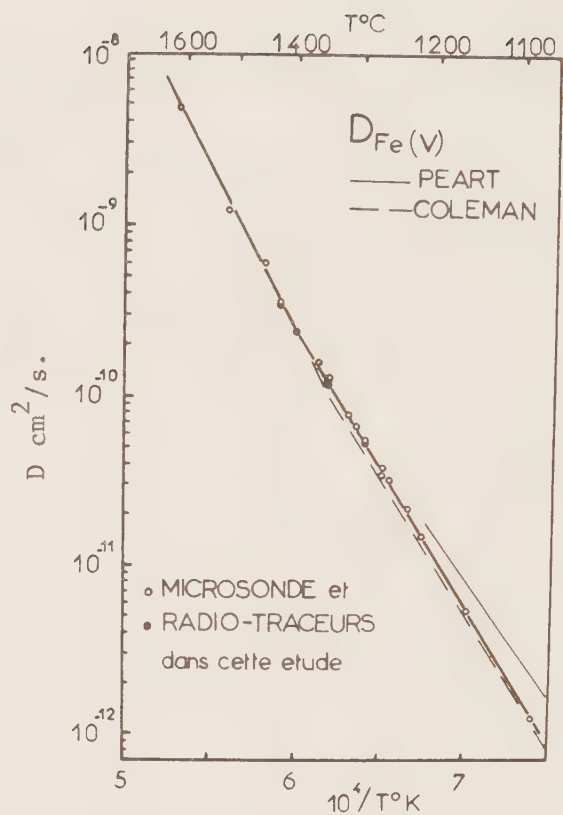


Fig. IV-2

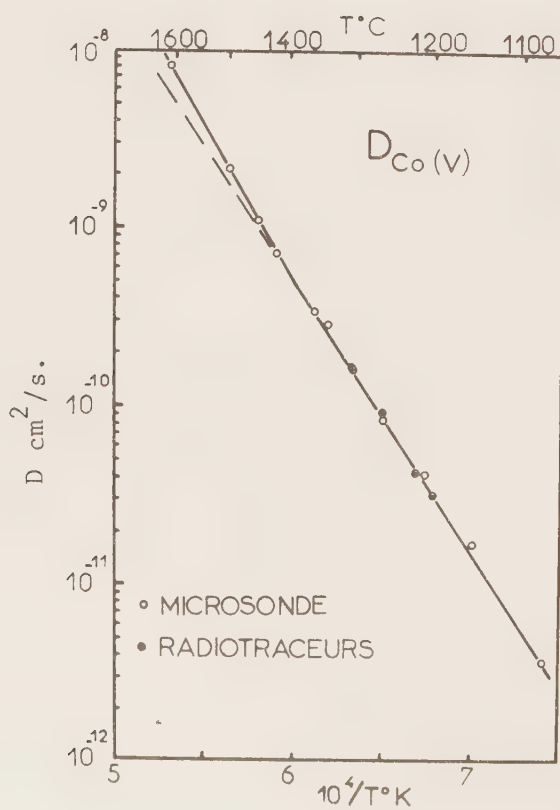


Fig. IV-3

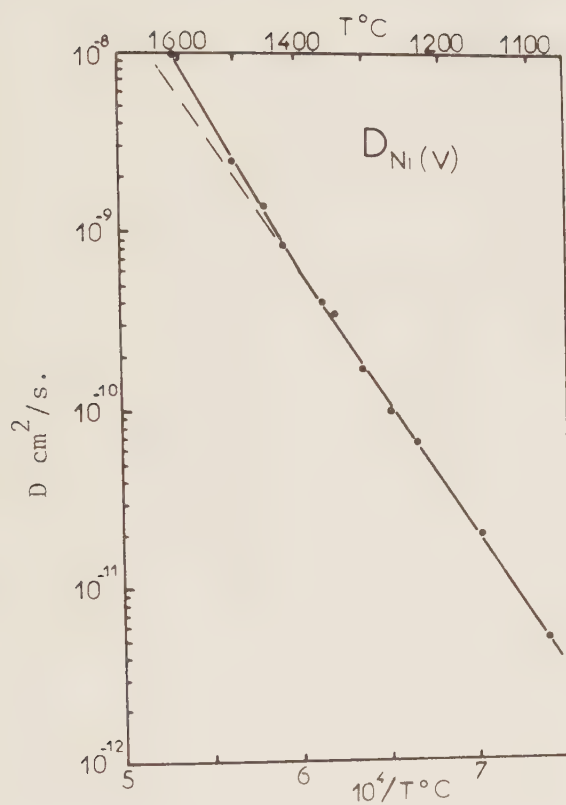


Figure IV-4



Figure IV-5

IV-1.3. Paramètres de diffusion dans le vanadium et représentation de l'ensemble des résultats

Les paramètres de diffusion D_0 et Q ont été calculés par la méthode des moindres carrés, d'après les résultats expérimentaux de D et les valeurs correspondantes des températures de recuit. D_0 et Q sont présentés, pour chaque système étudié, au tableau IV-7.

Tableau IV-7

Paramètres de diffusion dans le Vanadium

pour $T < 1400^{\circ}\text{C}$				
	Q (calories)	σQ (calories)	D_0 ($\text{cm}^2/\text{s.}$)	σD_0 ($\text{cm}^2/\text{s.}$)
Mn	76 650	2 060	1.18	0.77
Fe	75 531	516	2.04	0.35
Cu	74 949	778	1.94	0.503
Co	70 040	1 346	0.793	0.357
Ni	69 051	1 479	0.728	0.358
pour $T > 1400^{\circ}\text{C}$				
Mn	92 000		110	
Fe	83 034	2 999	18.6	16
Cu	82 645	1 712	19.4	9.5
Co	80 606	1 641	18	16
Ni	78 443	2 783	11.7	9.48

La figure IV-6 rassemble tous nos résultats d'hétérodiffusion dans le vanadium comparativement à ceux de PEART relatifs à l'autodiffusion.

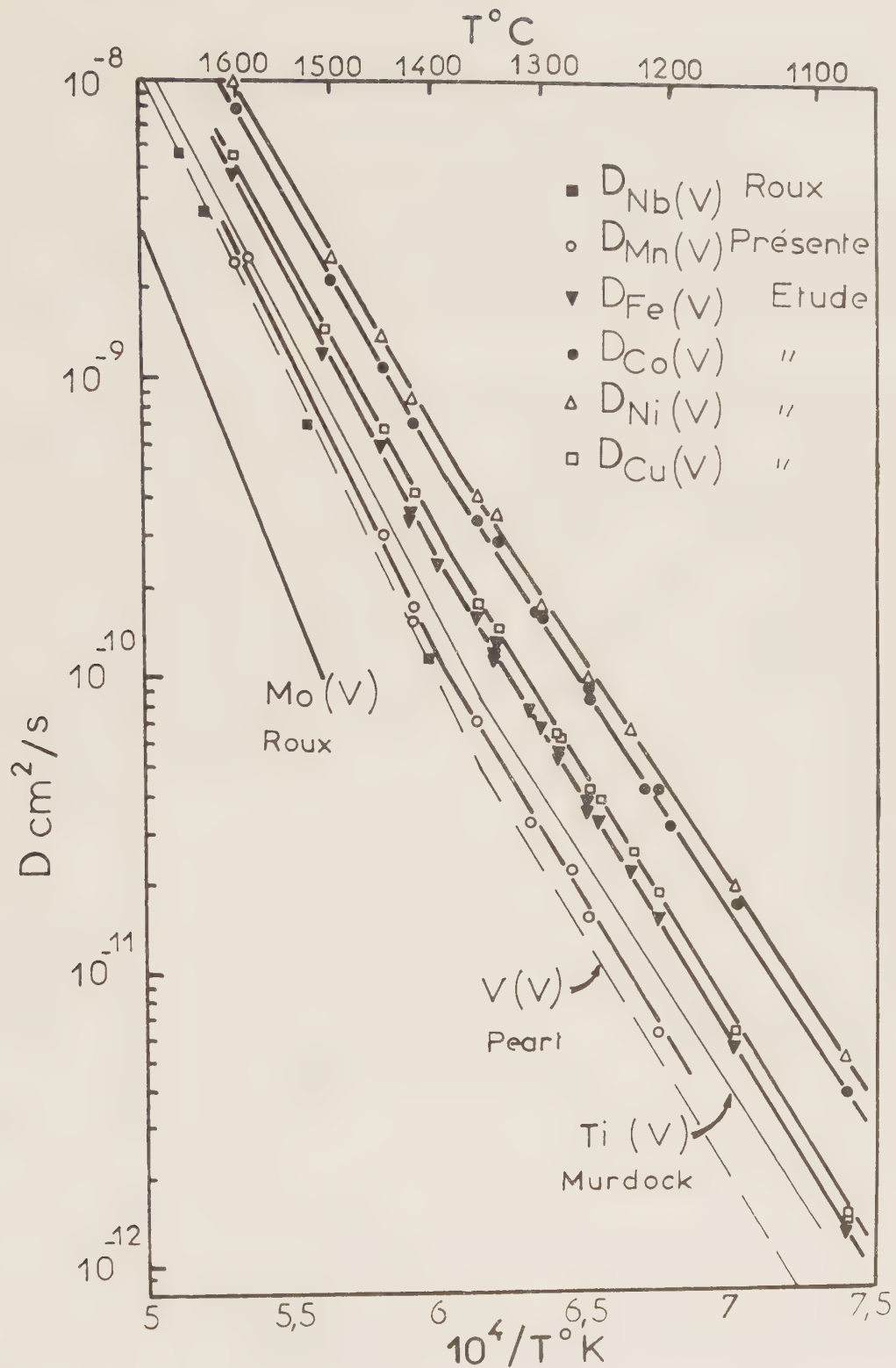


Fig. IV-6 : Hétérodiffusion dans le vanadium

IV-1.4. Comparaison des résultats sur l'hétérodiffusion du fer dans le vanadium

La *figure IV-2*, présentant la diffusion du fer dans le vanadium, montre les résultats de PEART (20) aux basses températures et ceux de COLEMAN et col (28), ces derniers parus alors que cette étude était en cours.

L'accord est excellent entre les résultats de COLEMAN et col et les nôtres à haute température, c'est-à-dire au-dessus de 1390°C. Au-dessous de cette température et jusqu'à 1210°C, les trois valeurs déterminées par COLEMAN sont nettement inférieures aux 11 valeurs déterminées par microsonde et aux 2 valeurs obtenues dans cette étude par diffusion de ^{59}Fe dans des monocristaux. Au-dessous de 1200°C, la convergence des droites $\ln D = f(1/T)$ nous amène à un accord relativement bon avec les valeurs de D de COLEMAN. Toutefois, l'ensemble de nos valeurs de D est compris systématiquement entre celles obtenues dans la première étude de PEART et celles obtenues par COLEMAN. Leurs résultats sont représentés ci-dessous :

- PEART, basses températures :

$$D_{\text{Fe(V)}} = (0,60 \pm 0,15) \exp \left(- \frac{70\,500 \pm 250}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

- COLEMAN et col,

. basses températures :

$$D_{\text{Fe(V)}} = (0,373 \pm 0,051) \exp \left(- \frac{71\,000 \pm 180}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

. hautes températures :

$$D_{\text{Fe(V)}} = (274 \pm 15) \exp \left(- \frac{92\,170 \pm 105}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

IV-1.5. Problème des impuretés interstitielles

La divergence entre les valeurs absolues de $D_{\text{Fe(V)}}$, obtenues dans cette étude, et celles de COLEMAN étant la plus grande dans le domaine des températures compris entre 1210°C et 1380°C, précisément là où les recuits de diffusion

ont été effectués dans des fours à tube d'alumine, fonctionnant soit sous argon, soit sous vide meilleur que 10^{-5} Torr, nous avons été amenés à penser qu'une contamination des échantillons en cours de recuit, par des impuretés gazeuses en position interstitielle, pouvait perturber le processus de diffusion. Des recuits comparatifs ont donc été effectués comme indiqué au paragraphe III-3.2 . Les résultats $D_{Fe(V)} = f(T)$ sont présentés dans le tableau IV-2.

L'analyse des impuretés interstitielles effectuées après recuit de diffusion est présentée au tableau IV-8.

Tableau IV-8

Analyse du Vanadium après recuit (teneurs en ppm)

Vanadium	Recuit (T°C)	H ₂	N ₂	O ₂	Four
M.R.C. polycristallin	1 211	30 ± 2	156 ± 10	1520 ± 50	Alumine
"	1 302	36 ± 4	227 ± 5	310 ± 10	Alumine
"	1 420	62 ± 2	88 ± 5	750 ± 10	Métallique
monocristallin <i>protection par Zr</i>	1 344	19 ± 2	350 ± 50	415 ± 40	Alumine
monocristallin <i>sans protection</i>	1 344	28 ± 2	370 ± 50	410 ± 40	Alumine

La teneur relativement élevée en oxygène du recuit effectué à 1211°C (0,15 %) ne semble pas avoir affecté la valeur de D correspondante.

Les précautions prises avec les échantillons monocristallins, recuits à 1344°C, confirment l'écart entre notre valeur de l'énergie d'activation pour l'hétérodiffusion du fer dans le vanadium et celles de COLEMAN et col pour le même système. Les écarts entre nos valeurs de $D_{Fe(V)}$ et celles obtenues par COLEMAN restent donc inexpliqués.

IV-2. DISCUSSION

Les métaux cubiques centrés comme Ti_{β} et Zr_{β} , présentant un comportement anormal en autodiffusion comme en hétérodiffusion, indiquent qu'au moins deux mécanismes d'échange, ayant des énergies d'activation différentes, coexistent.

- Compte tenu des imprécisions sur les énergies d'activation aux hautes températures dues au petit nombre d'expériences effectuées et de l'incertitude aux basses températures due à la méthode mathématique de dépouillement par les moindres carrés,

- compte tenu également de la bonne miscibilité des différents éléments dans le domaine riche en vanadium et du fait que les valeurs de D (hétérodiffusion) et D (autodiffusion) sont du même ordre de grandeur, il semble bien que nous retrouvons, pour les systèmes étudiés, et dans le domaine de température des expériences effectuées, les deux comportements que PEART avait mis en évidence à hautes et à basses températures.

On se retrouve alors devant une alternative que GRAHAM (27) a développée au sujet de l'hétérodiffusion dans Ti :

1) Il existe deux processus distincts, au-dessus et au-dessous d'une certaine valeur T_c , avec une discontinuité de l'énergie d'activation selon la figure IV-7 (a et b).

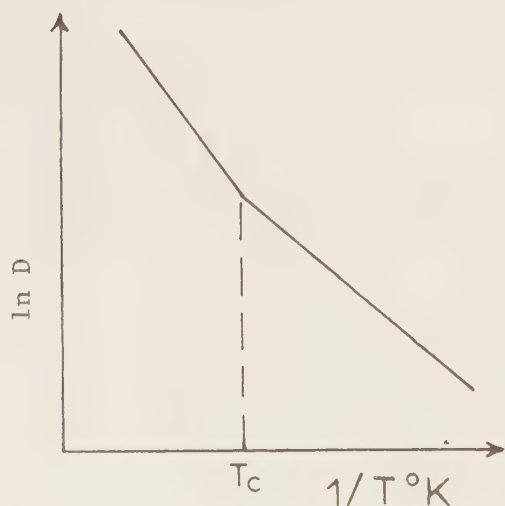


Figure IV-7 (a)

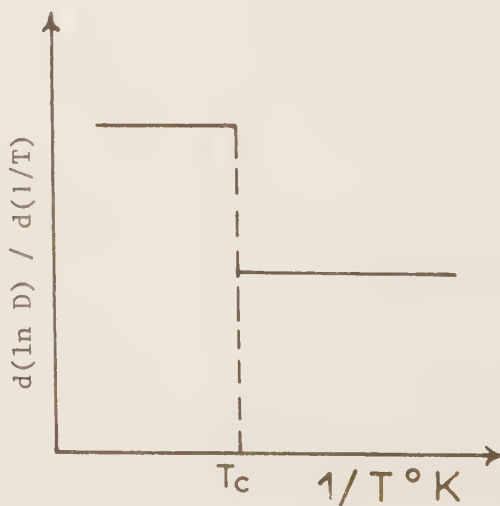


Figure IV-7 (b)

2) Dans une autre hypothèse, il existerait deux processus différents ayant chacun des lois d'Arrhénius indépendantes, contribuant ensemble aux résultats sur les valeurs de D . (cf. figure IV-8)

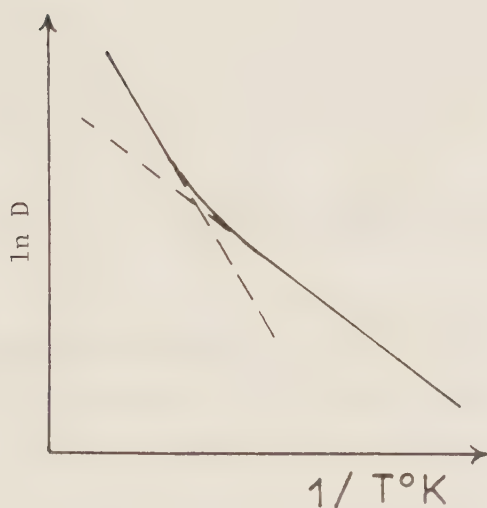


Figure IV-8 (a)

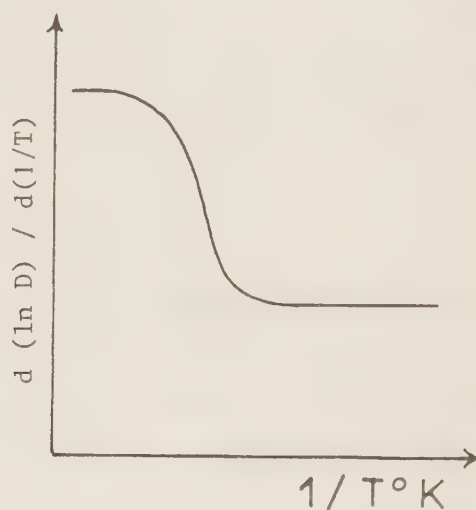


Figure IV-8 (b)

Les paramètres d'hétérodiffusion, présentés dans cette étude, ont été obtenus en analysant les résultats selon la première hypothèse, en prenant $T_c = 1400^\circ\text{C}$.

IV-2.1. Hypothèse sur le ou les mécanismes de diffusion dans le vanadium

IV-2.1.1. Domaine des basses températures

Nous reviendrons plus loin sur l'incohérence entre les énergies d'activation pour la diffusion des impuretés Mn, Fe, Cu dans V et l'énergie d'activation pour l'autodiffusion.

Nous pouvons constater cependant que, dans le domaine des basses températures, le mécanisme essentiel de diffusion est un mécanisme d'échange lacunaire :

. D_o , pour chaque système étudié, est compris dans l'intervalle $0,05 - 5 \text{ cm}^2/\text{s}$.

. Les différentes valeurs des énergies d'activation Q sont du même ordre de grandeur que celles de l'autodiffusion.

. Ce mécanisme est confirmé par la valeur moyenne du facteur de corrélation f obtenu par COLEMAN et col lors de l'étude de l'effet isotopique de ^{55}Fe et ^{59}Fe dans V, soit 0,69, c'est-à-dire très proche de la valeur théorique : 0,73 pour l'autodiffusion en métaux cubiques centrés par un mécanisme d'échange lacunaire.

IV-2.1.2. Domaine des hautes températures

a) Rappel sur la valeur théorique de D

Commençons par rappeler que la théorie statistique de la diffusion dans un cristal de structure cubique conduit à l'expression suivante du coefficient de diffusion :

$$D = f \frac{l^2}{6} \Gamma_s \quad (\text{IV-1})$$

où f est le facteur de corrélation, $\approx 0,73$ en échange lacunaire pour l'autodiffusion des métaux cubiques centrés,

l est la longueur d'un saut $= a \sqrt{3}/2$ (métaux cubiques centrés)

$\Gamma_s = c_1 w$ (Equation IV-2) est la fréquence des sauts.

Dans cette dernière relation,

. w est la fréquence de saut d'un atome dans une lacune voisine,

$$w = \nu \exp \left(- \frac{\Delta G_m}{kT} \right) \quad (\text{IV-3})$$

avec ν fréquence de vibration de l'atome considéré,

ΔG_m étant la barrière de potentiel à franchir pour atteindre le site de la lacune,

. c_1 est la fraction atomique de monolacunes en équilibre thermique,

$$c_1 = \exp \left(- \frac{\Delta G_f}{kT} \right) \quad (\text{IV-4})$$

avec ΔG_f l'énergie libre de formation d'une lacune.

Selon l'étude, autodiffusion ou hétérodiffusion, nous considérons les paramètres f ou f' , ν ou ν' et ΔG ou $\Delta G'$.

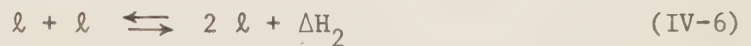
L'expression IV-1 du coefficient de diffusion devient alors :

$$D = f \frac{\ell^2}{6} \nu \exp \left(- \frac{\Delta G_m}{kT} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G_f}{kT} \right) \quad (\text{IV-5})$$

La fraction atomique de monolacunes, fonction croissante de la température, intervient directement dans la valeur de D .

b) Formation des bilacunes

Deux lacunes peuvent s'associer et cela à toute température, selon la réaction :



ΔH_2 étant l'énergie d'interaction de deux lacunes, perdue pour le cristal lors de la formation de la bilacune.

La loi d'action de masse, appliquée aux concentrations c_1 et c_2 en mono et bilacunes, permet d'écrire :

$$\frac{c_2}{c_1^2} = K \quad (\text{IV-7})$$

et

$$\Delta H_2 = kT \ln K \quad (\text{à une constante près}) \quad (\text{IV-8})$$

D'où :

$$\frac{c_2}{c_1^2} = \alpha \exp \frac{\Delta H_2}{kT} \quad (\text{IV-9})$$

α désigne le nombre d'orientations possibles des bilacunes, 4 en système cubique centré.

La concentration en bilacunes peut alors s'écrire :

$$c_2 = 4 \exp \left(\frac{2 \Delta S_f}{k} \right) \exp \left(\frac{2 \Delta H_f - \Delta H_2}{kT} \right) \quad (\text{IV-10})$$

La concentration en bilacunes est aussi fonction croissante de la tempéra-

ture, mais est toujours inférieure à celle des monolacunes, l'enthalpie de formation étant diminuée de l'enthalpie de liaison.

c) Processus de diffusion aux hautes températures

L'intervention des bilacunes devient donc appréciable à haute température et, ce, d'autant plus que leur énergie de formation ΔH_2 est faible.

Dans le vanadium et dans le domaine des hautes températures, l'influence des bilacunes deviendrait rapidement prépondérante. Selon un modèle établi par PEART et ASKILL (46), une température de changement de pente T_c a été fixée arbitrairement lorsque le rapport D_2/D_1 atteint 10 %, c'est-à-dire que, au-delà de T_c , les coefficients de diffusion D_2 , caractéristiques d'un mécanisme bilacunaire, sont sensiblement prépondérants sur le mécanisme définissant D_1 , établi par échange monolacunaire. Selon ces auteurs, ce processus intervient dans la plupart des métaux, à une température plus ou moins proche du point de fusion. Ils présentent un tableau comparatif des valeurs de T_c expérimentales et calculées d'après leur modèle :

T_c exp. : 1 400°C (pour le vanadium)

T_c calc. : 1 540°C

L'intervention des bilacunes apparaîtrait donc relativement tôt dans ce métal, ce qui ne l'empêcherait pas d'être classé parmi les métaux ayant un comportement normal en autodiffusion.

C'est la conclusion à laquelle en arrive SEEGER (47), après une étude analytique des mécanismes de diffusion dans les métaux et alliages.

Le processus bilacunaire semble être confirmé par l'étude de COLEMAN et col : leurs valeurs expérimentales du facteur de corrélation f passent de 0,6 à 0,3 lorsque la température des recuits de diffusion croît de 1400 à 1800°C. La valeur théorique avancée par HOWARD* est de 0,5.

* R.E. HOWARD, *cité par COLEMAN* (28)

IV-2.1.3. Conclusion

- On a constaté que les coefficients d'hétérodiffusion des différents solutés étaient du même ordre de grandeur que ceux de l'autodiffusion du vanadium établi par PEART : à 1100°C, le nickel dans le vanadium diffuse seulement dix fois plus vite que le vanadium lui-même et toutes les vitesses de diffusion des autres solutés sont intermédiaires.

- Les facteurs de fréquence $D_{B(V)}^0$ (où B caractérise les différents solutés), dans le domaine des hautes températures comme dans celui des basses températures, sont du même ordre de grandeur que ceux de l'autodiffusion.

- Les énergies d'activation $Q_{B(V)}$, évaluées de part et d'autre de 1400°C, concordent avec celles de l'autodiffusion de PEART. Toutefois, celui-ci propose une transition à 1356°C. Nous reviendrons plus loin sur les conséquences que cette différence entraîne.

Toujours est-il que ces trois constatations nous amènent à conclure que les éléments Mn, Fe, Co, Ni, Cu, à l'état d'impuretés, diffusent dans le vanadium suivant le processus de l'autodiffusion de ce métal lui-même. La contribution des bilacunes, non accessible à l'expérience dans le domaine des basses températures, est rapidement décelable dans le vanadium et même mesurable contrairement à la plupart des autres métaux où ce phénomène apparaît trop près du point de fusion.

IV-2.2. Valeurs relatives des énergies d'activation

IV-2.2.1. Expression théorique de ΔQ

L'analyse des valeurs ΔQ , différences entre les énergies d'activation de l'hétérodiffusion et l'énergie d'activation de l'autodiffusion devrait permettre de préciser la structure électronique des solutions solides diluées de B dans A .

Pour un mécanisme d'échange lacunaire, cette différence s'exprime par la relation :

$$\Delta Q = \Delta H_f + \Delta H_m - C \quad (\text{IV-11})$$

avec ΔH_f *énergie d'interaction lacune - impureté,*

ΔH_m *différence des énergies de migration d'un atome de soluté B et d'un atome de solvant A,*

C *terme tenant compte des effets de corrélation en fonction de la température.*

Les termes ΔH_f et ΔH_m peuvent, dans certains cas, être évalués à partir des théories électroniques. Or celles-ci, pour les solutions solides de métaux de transition, ne le permettent pas à l'heure actuelle.

Le terme C, lié au facteur de corrélation, pourrait être calculé si les deux paramètres, dont dépend ce facteur f, pouvaient être mesurés :

- le premier, rapport des coefficients d'autodiffusion du solvant et d'hétérodifusion des solutés, est calculable d'après les résultats de cette étude,
- le deuxième, lié à l'effet du soluté sur l'autodiffusion du solvant, nécessiterait une nouvelle série d'expériences.

Il n'est donc pas possible d'interpréter théoriquement les valeurs de ΔQ pour les différents systèmes étudiés.

IV-2.2.2. Valeurs expérimentales de ΔQ

L'ensemble de nos résultats montre que, parallèlement à l'augmentation des vitesses de diffusion, lorsque nous allons de manganèse vers nickel, il y a diminution des valeurs correspondantes de Q (tableau IV-7), ce qui est cohérent.

Toutefois, si l'on compare ces valeurs de Q à celles obtenues par PEART pour l'autodiffusion du vanadium, on remarque que, dans le domaine des basses températures, pour les éléments Mn, Fe, Cu qui diffusent plus vite que le solvant, les énergies d'activation seraient plus élevées que celles de l'autodiffusion, ce qui est contradictoire.

Le désaccord s'est confirmé également par rapport à l'étude de l'hétérodifusion du fer de COLEMAN et col.

Nous avons toutefois reporté, dans le tableau IV-9, les valeurs expérimentales de ΔQ , par rapport aux énergies d'activation obtenues par PEART pour l'autodiffusion, pour chaque système classé par ordre de vitesse de diffusion croissante.

Tableau IV-9

Valeurs relatives des énergies d'activation

Domaine des températures	Système	V(V)	Mn(V)	Fe(V)	Fe(V) ⁽¹⁾	Cu(V)	Co(V)	Ni(V)
basses	ΔQ kCal	0	+ 3	+ 1,9	- 2,6	+ 1,3	- 3,6	- 4,6
hautes	ΔQ kCal	0	- 2,1	-11,5	- 2	-11,5	-13,5	-15,7

(1) COLEMAN et col (28)

L'étude du problème posé par la présence des impuretés interstitielles, est exposée au paragraphe IV-1.5. Elle n'a pas permis d'expliquer les divergences entre nos valeurs de $D_{Fe(V)}$ et celles de COLEMAN, et ne résoud donc pas le problème de l'incohérence relative entre les énergies d'activation pour la diffusion de Mn, Fe, Cu, dans le vanadium et celles de l'autodiffusion de ce métal.

Nous constatons toutefois, d'après les travaux des différents auteurs déjà cités, soit pour l'autodiffusion du vanadium, soit pour l'hétérodiffusion du fer dans le vanadium, que les mesures effectuées dans un même laboratoire offrent une bonne cohésion ; mais la présence probable d'erreurs systématiques empêche souvent une analyse comparative fructueuse des résultats.

IV-2.3. Comparaison des séquences de diffusion dans le vanadium avec la diffusion dans Ti_{β} , Zr_{β} , U_{γ} et Nb

Il est intéressant enfin de comparer les séquences de variation des coefficients d'hétérodiffusion déjà connus dans les métaux cubiques centrés avec ceux obtenus dans cette étude.

Le tableau I-3 est ainsi complété et l'on constate que la similitude des séquences d'hétérodiffusion dans Ti_{β} , Zr_{β} , U_{γ} et Nb s'étend maintenant au vanadium.

Tableau IV-10

↑
Valeurs de D croissantes

Séquences des valeurs de D pour l'hétérodiffusion, dans :				
Vanadium	Titane β	Zirconium β	Uranium γ	Niobium
Ni	Ni			
Co	Co	Co	Co	Co
Cu				
Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	Cu			Cr
Ti				Ti
Mn	Mn		Mn	
	Cr	Cr	Cr	
			Cu	
V(V)	Ti(Ti_{β})	Zr(Zr_{β})	U(U_{γ})	Nb(Nb)
Nb*	Nb	Nb	Nb	
Mo*	Mo	Mo		Mo

* Hautes températures seulement avec $D_{Nb(V)} \approx D_{V(V)}$.

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec la règle empirique établie par ROUX (44)(37).

Nous avons fait observer au Chapitre I que l'énergie d'activation, pour la

diffusion, était liée à la température de fusion, selon une relation de simple proportionnalité (relation I-3).

ROUX a montré que "les éléments qui diffusent le plus rapidement sont ceux qui, ajoutés en solution dans le solvant pur, abaissent le point de fusion".

A l'exception des systèmes Nb-V et Cu-V, cette règle est vérifiée. Toutefois, le cuivre étant un métal normal, son comportement en solution dans le vanadium ne peut pas être rapproché des éléments de transition ; un effet de valence entre en jeu.

Nous avons reporté, sur la *figure IV-9*, les solidus des différents systèmes étudiés. Ces limites ne sont souvent qu'imparfaitement connues, les diagrammes n'étant que rarement bien définis à haute température dans le vanadium. Ainsi, pour le système Mn-V, nous ne pouvons que tracer la droite joignant les points de fusion du manganèse et du vanadium.

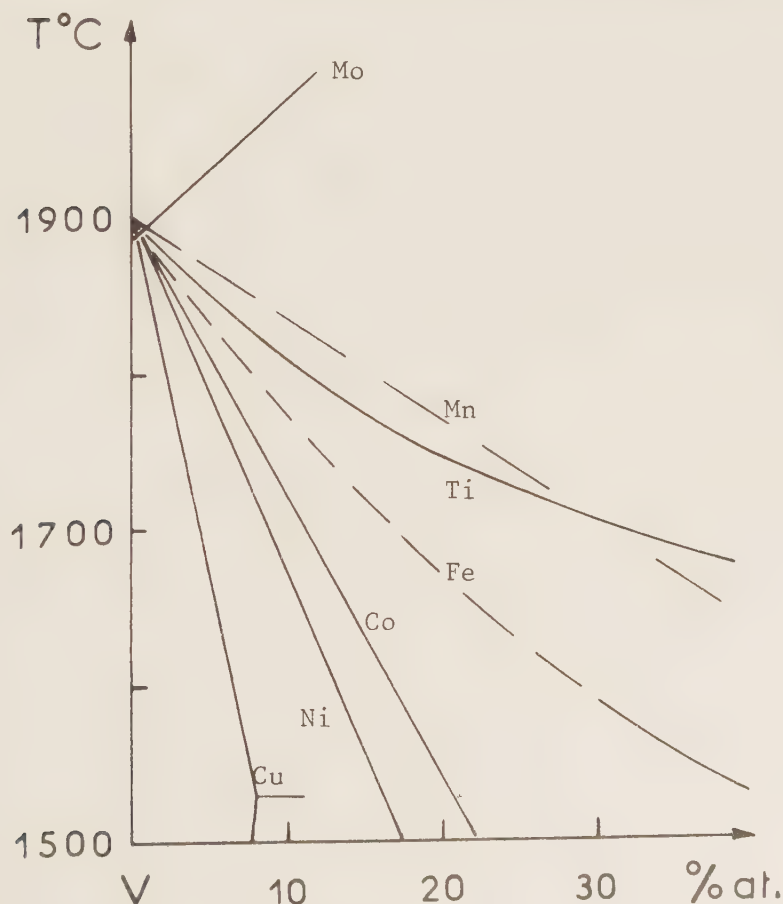


Fig. IV-9

*Solidus des impuretés
dans le vanadium*

Pour Co-V, Ni-V, Cu-V, nous avons tracé les droites joignant les points de solubilité maximale des trois éléments Co, Ni, Cu dans le vanadium, au point de fusion de ce métal.

Le solidus du système Fe-V est extrapolé à partir de 70 % en poids de vanadium.

Pour Mo-V, SHUNK (33) montre l'augmentation rapide du solidus lorsque la concentration en Mo augmente, mais ceci à partir de 1890°C, point de fusion du vanadium présenté sur son diagramme.

Dans ces conditions, nous ne pouvons vérifier rigoureusement la relation de ROUX qui introduit la valeur de la pente de la tangente au solidus à l'origine du diagramme d'équilibre :

$$\left(\frac{dT_f}{dc} \right)_{B_1} > \left(\frac{dT_f}{dc} \right)_{B_2} \longrightarrow D_{B_1}(V) > D_{B_2}(V) \quad (IV-12)$$

Nous avons reporté, en annexe, la comparaison entre les séquences d'hétérodiffusion dans le titane β et dans le niobium d'une part, et les diagrammes correspondant aux différents systèmes, tracés à l'origine Ti et Nb, d'autre part.

Conclusions Générales

-000-

Lorsque cette étude a été entreprise, les seuls résultats disponibles pour l'autodiffusion du vanadium étaient ceux de LUNDY et de PEART. Les résultats de ce dernier auteur, présentant une remarquable précision, posaient le problème d'un éventuel changement de mécanisme de diffusion à 1356°C, là où un brusque changement de pente intervenait dans le graphe $\ln D = f(1/T)$.

A la lumière des présents résultats, et dans le domaine de température étudié, nous avons constaté qu'effectivement, à partir d'une certaine température voisine de 1400°C, les vitesses de diffusion sont sensiblement accélérées.

Tout élément présentant un changement allotropique montre une discontinuité dans la loi d'Arrhénius, avec au voisinage de la transformation de phase un phénomène d'accroissement des vitesses de diffusion, vraisemblablement dû aux dislocations engendrées lors du réarrangement cristallin.

L'étude de la diffusion d'une série d'éléments de transition et du cuivre dans le vanadium, cubique centré jusqu'au point de fusion, a confirmé l'évolution avec la température du mécanisme monolacunaire prédominant aux basses températures, vers un mécanisme identique où l'influence de la concentration des bilacunes devient prépondérante. Ce phénomène apparaît semble-t-il dans tous les métaux dont l'autodiffusion est caractérisée par un mécanisme d'échange lacunaire, mais toujours assez près du point de fusion, sauf pour le chrome.

Ce comportement est donc normal et nous incite à classer le vanadium parmi les métaux dits "normaux".

D'autre part, les valeurs relatives des énergies d'activation, cohérentes en ce qui concerne la diffusion des différents solutés Mn, Fe, Cu, Co, Ni, présentent des incohérences par rapport à l'autodiffusion établie par PEART ($\Delta Q > 0$ pour Mn(V), Fe(V) et Cu(V)). Il n'est donc pas possible d'aborder l'étude des interactions lacunes-impuretés.

Enfin, la séquence des vitesses de diffusion des différents solutés est en bon accord avec la relation empirique de ROUX, montrant les effets du soluté sur le point de fusion du vanadium et conséquemment, sur les valeurs des coefficients d'hétérodiffusion.

La méthode expérimentale fondée sur l'utilisation du microanalyseur électronique, pour la mesure des coefficients d'hétérodiffusion dans les systèmes offrant une solubilité minimale de l'impureté de quelques pour cents, a été largement utilisée. La validité de cette méthode a été confirmée par les recoupements effectués à l'aide de la méthode des traceurs radioactifs. L'éventualité d'une erreur systématique introduite par l'une ou l'autre méthode semble donc écartée.

Un contrôle de l'autodiffusion du vanadium pourrait alors être envisagé, suivi de l'analyse des impuretés interstitielles, afin de vérifier que leur influence n'entache pas les valeurs de D au point de rendre incohérentes les valeurs relatives des énergies d'activation.

Bibliographie

-o0o-

- (1) Y. ADDA, J. PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, P.U.F. (1966)
- (2) C. ZENER, *J. Appl. Phys.*, **22**, 372, (1951)
- (3) W.C. HAGEL, *Trans. AIME*, **224**, 430, (1962)
- (4) J. ASKILL, *Diffusion in BCC Metals*, A.S.M., p. 253, (1965)
- (5) R. RESNICK, L.S. CASTELMAN, *Trans. AIME*, **218**, 4, 307, (1960)
- (6) T.S. LUNDY, F.R. WINSLOW, R.E. PAWEL, C.J. McHARGUE, *Trans. AIME*, **233**, 1533, (1965)
- (7) W. DANNEBERG, E. KRANTZ, *Z. Naturforschung*, **16 a**, 854, (1961)
- (8) J. ASKILL, D.H. TOMLIN, *Phil. Mag.*, **90**, 8, 997, (1963)
- (9) L.V. PAVLINOV, V.N. BYKOV, *Phys. of Met. and Metallo.*, **18**, 3, 145, (1964)
- (10) R.E. PAWEL, T.S. LUNDY, *J. Phys. Chem. of Solids*, **26**, 937, (1965)
- (11) R.E. PAWEL, T.S. LUNDY, *Acta Met.*, **17**, 8, 979, (1969)
- (12) L.N. LARIKOV, V.M. TYSHKEWICH, L.F. CHERNAYA, *Ubr. Fiz. Zh.*, **12**, 983, (1967)
- (13) R. L. ANDELIN, J.D. KNIGHT, M. KAHN, *Trans. AIME*, **233**, 1, 19, (1965)
- (14) A.D. LE CLAIRE, *Diffusion in BCC Metals*, A.S.M., p. 3, (1965)
- (15) J.I. FEDERER, T.S. LUNDY, *Trans. AIME*, **227**, 592, (1963)
- (16) J.F. MURDOCK, T.S. LUNDY, E.S. STANSBURY, *Acta Met.*, **12**, 1033, (1964)
- (17) N.E. WALSOE de RECA, C.N. LIBANATI, *Acta Met.*, **16**, 1297, (1968)
- (18) S.J. ROTHMAN, N.L. PETERSON, *Diffusion in BCC Metals*, A.S.M., p. 183, (1965)
- (19) F.R. WINSLOW, T.S. LUNDY, *Trans. AIME*, **233**, 1790, (1965)
- (20) R.F. PEART, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1853, (1965)
- (21) T.S. LUNDY, *Oak Ridge Report, O.N.R.L.*, 3617, (Juin 1964)
- (22) R.P. AGARWALA, S.P. MURARKA, M.S. ANAND, *Acta Met.*, **16**, 1, 61, (1968)
- (23) L.V. PAVLINOV, *Fiz. Metal. Metalloved*, **24**, 2, 272, (1967)
- (24) G.V. KIDSON, G.J. YOUNG, *Phil. Mag.*, **20**, 167, 1047, (1969)
- (25) A.R. PAUL, M.S. ANAND, M.C. NAIK, R.P. AGARWALA, *International Conf. Vacancies and Interstitials in Metals*, Jülich, (Sept. 1968)

- (26) J.F. MURDOCK et C.J. McHARGUE, *Acta Met.*, **16**, 498, (1968)
- (27) D. GRAHAM, *Diffusion in BCC Metals*, A.S.M., p. 27, (1965)
- (28) M.G. COLEMAN, C.A. WERT, R.F. PEART, *Phys. Rev.*, **175**, 3, (1968)
- (29) R.F. PEART, D. GRAHAM, D.H. TOMLIN, *Acta Met.*, **10**, 5, 519, (1962)
- (30) J. PELLEG, *J. Less-Common Metals*, **17**, 319, (1969)
- (31) M. HANSEN, *Constitution of binary alloys*, McGraw Hill, (1958)
- (32) R.P. ELLIOTT, *Constitution of binary alloys*, Supplement 1, McGraw Hill (1965)
- (33) F.A. SHUNK, *Constitution of binary alloys*, Supplement 2, McGraw Hill (1969)
- (34) M. DAIRE, M. GERSPACKER, *J. Less-Common Metals*, **17**, 3, 334, (1969)
- (35) A. VIGNES, J.P. HAEUSSLER, *Mém. Sci. Rev. Métallurgie*, **LXIII**, 12, (1966)
- (36) M. BADIA, *Thèse, Faculté des Sciences*, Nancy, (1969)
- (37) F. ROUX, *Thèse, Université de Nancy I*, (1972)
- (38) K. ABE, K. TOMA, H. YOSHINAGA, S. MOROZAMI, *J. Less-Common Metals*, **23**, 213, (1971)
- (39) T.J. QUINN, *Brit. J. Appl.*, **18**, 1105, (1967)
- (40) M. BEYELER, *Thèse, Faculté des Sciences*, Paris, (1968)
- (41) P.L. GRUZIN, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **86**, 289, (1952)
- (42) J. RUSTE, *Laboratoire de Génie Métallurgique - ENSMIM*, Communication privée
- (43) J. RUSTE, *Laboratoire de Génie Métallurgique - ENSMIM*, Communication privée
- (44) F. ROUX, A. VIGNES, *Rev. Phys. Appliquée*, **5**, 3, 393, (1970)
- (45) F. ROUX, *Laboratoire de Génie Métallurgique - ENSMIM*, Communication privée
- (46) R.F. PEART, J. ASKILL, *Phys. Stat. Sol.*, **23**, 263, (1967)
- (47) A. SEEGER, *J. Less-Common Metals*, **28**, 387, (1972)

 *
 *
 *
 *
A N N E X E
 *
 *
 *

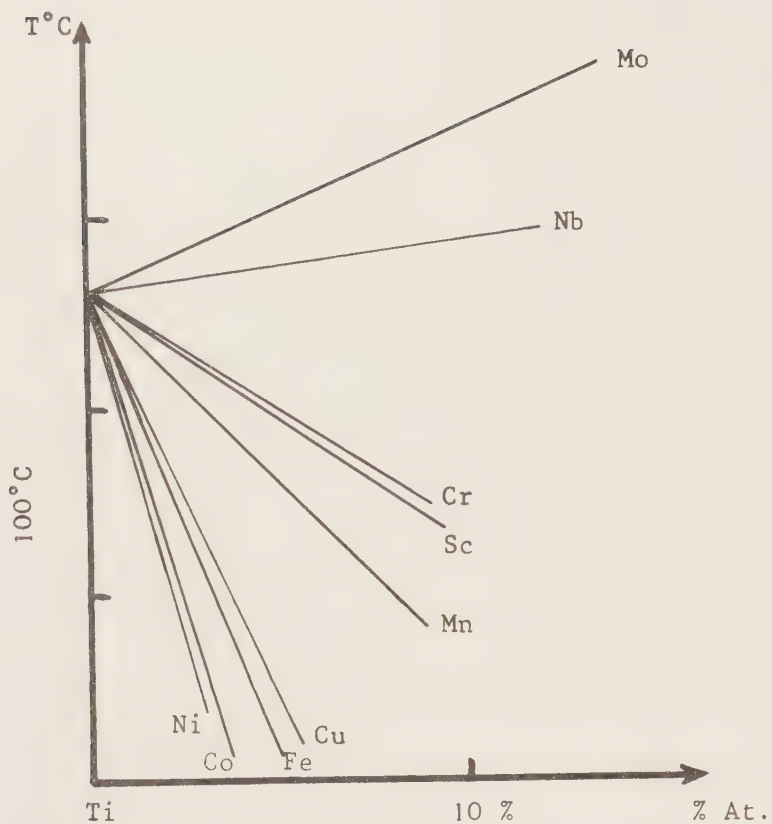


Figure A-1

*Pentes des solidus à
l'origine Ti*

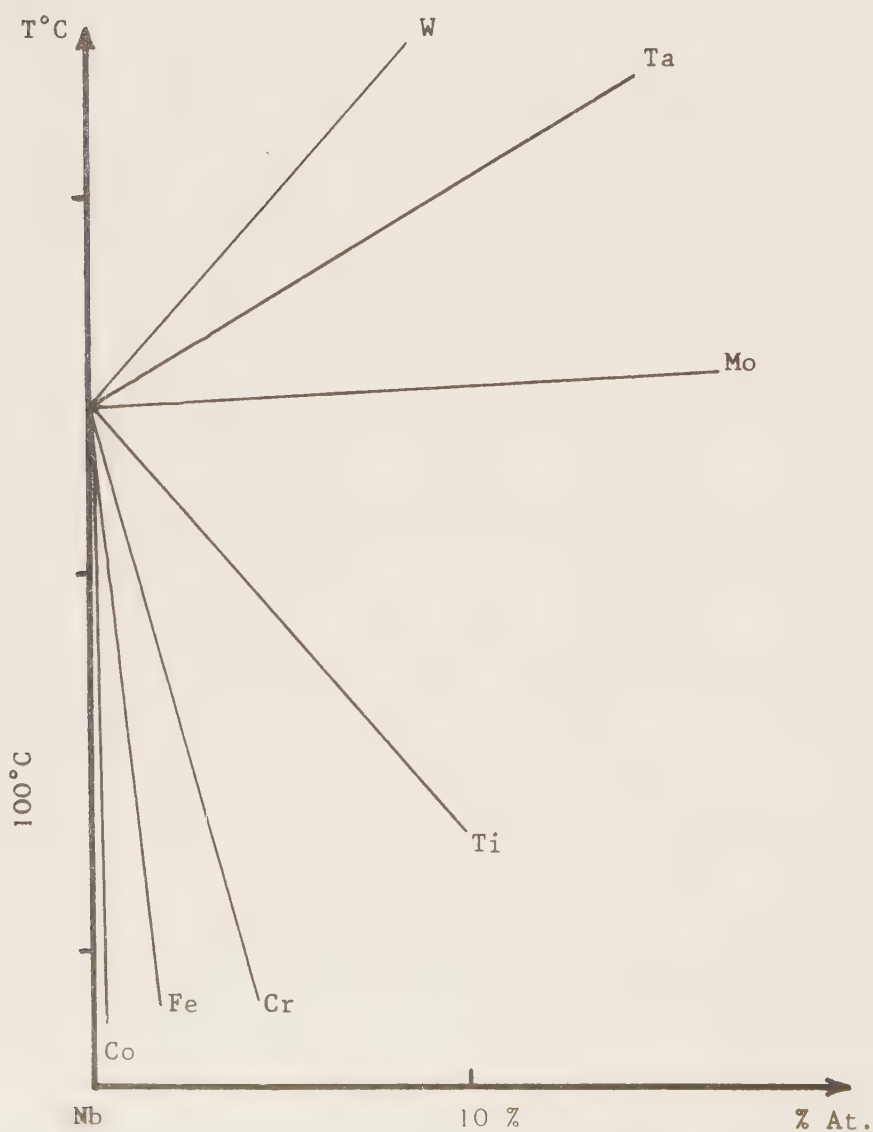


Figure A-2

*Pentes des solidus à
l'origine Nb*

La séquence d'hétérodiffusion dans le titane β , observée sur la *figure I-17*, est la suivante :

$$D_{\text{Mo(Ti)}} < D_{\text{Nb(Ti)}} < D_{\text{Ti(Ti)}} < D_{\text{Cr(Ti)}} < D_{\text{Sc(Ti)}} < D_{\text{Mn(Ti)}} \\ < D_{\text{Cu(Ti)}} < D_{\text{Fe(Ti)}} < D_{\text{Co(Ti)}} < D_{\text{Ni(Ti)}}$$

A l'origine (100 % Ti), les pentes des solidus correspondant aux différents systèmes titane - impuretés (*figure A-1*) montrent clairement qu'il y a cohérence totale entre l'augmentation des vitesses de diffusion et l'abaissement des températures de fusion dû à la présence des solutés.

Nous avons fait la même vérification pour l'hétérodiffusion dans le niobium. Les séquences présentées par ROUX (37) sont les suivantes :

$$D_{\text{W(Nb)}} < D_{\text{Mo(Nb)}} < D_{\text{Ta(Nb)}} < D_{\text{NbNb}} < D_{\text{V(Nb)}} < D_{\text{Ti(Nb)}} \\ D_{\text{Zr(Nb)}} < D_{\text{Cr(Nb)}} < D_{\text{Sn(Nb)}} < D_{\text{Fe(Nb)}} < D_{\text{Co(Nb)}}$$

La cohérence entre les variations des vitesses de diffusion et l'abaissement (ou l'élévation) des points de fusion provoqué par les solutés successifs est excellente dans tous les cas, sauf pour le système Mo-Nb. Le molybdène abaisserait le point de fusion du niobium alors qu'il diffuse plus lentement que le niobium lui-même. Toutefois, une nouvelle détermination du diagramme binaire Nb-Mo, effectuée par RUDY et col^{*} montre que le solidus croît régulièrement entre les températures de fusion du niobium et du molybdène, comme on peut le voir sur la *figure A-2*. Malgré cela, la séquence des éléments "rapides" n'est pas totalement respectée.

* E. RUDY, C.E. BRUKL, St. WINDISCH, *Trans. AIME*, **239**, 1796, (1967)

Nom de l'Etudiant : Jean-Pierre HAEUSSLER

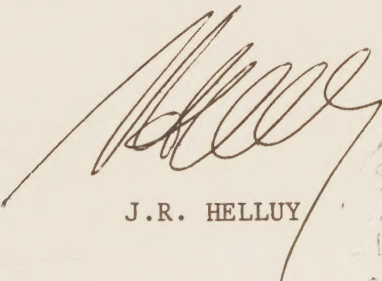
Nature de la thèse : Doctorat d'Université

Titre de la thèse : Contribution à l'étude des phénomènes de
diffusion dans le vanadium

Vu, Approuvé et Permis d'Imprimer

Nancy, le 24 Mars 1973

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I,


J.R. HELLUY

